

Title	構造用非酸化物セラミックスの摩耗に関する研究(Dissertation_全文)
Author(s)	岩佐, 美喜男
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1990-11-24
URL	http://dx.doi.org/10.11501/3051703
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	author

新 制

工

824

京大附図

構造用非酸化物セラミックス の摩耗に関する研究

1 9 9 0

岩 佐 美喜男

構造用非酸化物セラミックス の摩耗に関する研究

1 9 9 0

岩 佐 美喜男

目 次

緒 言	1
第 1 章 セラミックスの摩耗試験	5
第 1 節 摩擦・摩耗について	5
第 2 節 摺動摩耗試験法	16
第 3 節 その他の摩耗試験法	22
第 2 章 酸化物セラミックスの摩耗	31
第 1 節 アルミナ焼結体	31
第 2 節 ジルコニア焼結体	44
第 3 章 窒化ケイ素セラミックスの摩耗	58
第 1 節 各種試験法による比較	58
第 2 節 焼結時間の影響	74
第 3 節 焼結助剤の効果	83
第 4 章 窒化ケイ素系複合焼結体の摩耗	93
第 1 節 Si_3N_4 -BN 複合焼結体	93
第 2 節 Si_3N_4 -AlN 複合焼結体	102
第 3 節 Si_3N_4 -SiC 複合焼結体	111

第5章	その他の非酸化物セラミックスの摩耗	121
第1節	サイアロン焼結体	121
第2節	窒化アルミニウム焼結体	132
第3節	炭化ケイ素焼結体	140
第6章	セラミックスの特性と摩耗との関係	155
第1節	摺動摩耗特性	155
第2節	アブレーション摩耗	171
第3節	エロージョン摩耗	182
第4節	軸受鋼に対する摺動	194
総括		205
謝辞		208

緒 言

本論文は構造用セラミックス、特に最近目覚ましい発展を遂げつつある非酸化物系セラミックスに注目して、その摩耗特性に関する研究を行なった結果を記したものである。

機械や構造物において、他の物質と接触したり、相対運動を行なう部分では、摩擦や摩耗という現象が問題となることが多い^{1)~3)}。摩擦は相対運動に対する抵抗力であって機械のエネルギー効率に関係し、また摩耗とは物体の逐次減量現象であって、機械の精度や寿命を支配する最大の因子である。機械構造材料の主役である金属材料については、従来から非常に幅広い摩擦・摩耗の研究が行なわれていて、摩耗機構の解明、摩擦・摩耗特性に優れた材料や潤滑剤の開発も進んでいる^{4)~9)}。しかし、金属では耐熱性や耐食性などに限界があり、より優れた新素材としてセラミックスが大きな期待を集めている^{10)~12)}。

セラミックスは酸化物と非酸化物に大きく分けられる。酸化物についてはアルミナなどが碍子やノズルなどの材料としてある程度までは実用化されていて、その摩擦・摩耗特性についても僅かではあるが研究されている。一方、窒化ケイ素、炭化ケイ素に代表される非酸化物セラミックスは高温高強度や高靱性など、酸化物よりも更に優れた特性が得られる可能性があるので、現在各所で研究開発が進められている。しかし、あまり実用化が進んでいないこともあり、それらのセラミックスに関する摩擦・摩耗特性の系統的な研究はほとんど見当たらない。このような状況下において、非酸化物セラミックスの摩耗を各種の方法で評価し、セラミックスの特性との関係などを系統的に研究することの意義は極めて大きいと考えられる。

摩耗現象は、固体同士が擦りあうことによる摺動摩耗と、粉体や液滴の衝突によるエロージョン摩耗などの摺動以外の摩耗に大きく分類できる^{13), 14)}。摺動摩耗については、接触する表面の状態に大きく支配され、また押付荷重や摺動速度、雰囲気などの条件により摩耗状態が複雑に変化するので、定量的な解析は非常に困難である。金属材料の摩擦・摩耗については、表面凹凸の噛み合いが原因であるとする凹凸説と表面突起の塑性変形、接合が原因であるとする凝着説との間で古くから論争が続けられたが、現在では一応、凝着が支配的

であると考えられている^{21)・3)}。しかし、脆性材料であって塑性変形をほとんど示さないセラミックスの摩擦・摩耗を凝着説により説明するのは適切でないことが多い^{15)・16)}。硬い表面突起の切削作用によるアブレーション、部分的な脆性破壊なども伴う複合的な摩耗機構が働くため、金属材料に比べてより複雑であると考えられている^{17)・19)}。

摺動以外の摩耗の種類も多いと思われるが、本研究では砥粒の切削作用によるアブレーション摩耗、および粒子衝突によるエロージョン摩耗を取り上げた。これらの摩耗については、脆性材料に特有なインデンテーションフラクチャー説で説明されることが多いが、使用粒子の形状や特性、衝突速度など関係する因子が多く、やはり定量的な関係の究明は進んでいない^{20)・22)}。

本研究は非酸化物を中心とする各種セラミックスの摩耗特性の解明を目的としている。第1章では、摩擦・摩耗に関する一般的な説明、および本研究で採用した各摩耗試験方法や実際の試験機、試験条件などの説明を行なう。第2章では、本題である非酸化物セラミックスと対比する意味で、従来からよく使用されてきたアルミナ、およびマルテンサイト型相転移強化で最近注目されているジルコニアという酸化物セラミックスをまず取り上げ、その摩耗特性を検討した。第3章では、代表的な非酸化物セラミックスである窒化ケイ素について、試験法による摩耗の相違、焼結助材や焼結条件が摩耗に与える影響などを調べた。第4章では、第3章の研究から窒化ケイ素は高強度ではあるにもかかわらず摩耗が大きいことが判明したので、窒化ケイ素の粒子分散複合化による摩耗特性の改善を試みた結果について述べる。第5章では、窒化ケイ素以外の非酸化物セラミックス、すなわちサイアロン、窒化アルミニウム、および炭化ケイ素の摩耗特性を検討した。最後に第6章で、構造用セラミックス全般にわたる摩耗特性と硬さ、靱性などの特性との関係、および試験方法の違いによる摩耗機構の変化などについて、総合的な検討、解析を行なった。

[緒言 参考文献]

- 1) 曾田範宗, " 摩擦の話", 岩波書店 (1971)
- 2) F.P.Bowden and D.Tabor, " The Friction and Lubrication of Solids", Oxford University Press (1950)
- 3) E.Rabinowicz, " Friction and Wear of Materials", John Wiley & Sons, Inc. (1965)
- 4) 斎藤省三, 山本信公, " 磨耗試験", 常磐書房 (1943)
- 5) 津谷裕子, 機械技術研究所報告, 第 81 号 (1975)
- 6) R.Benzing, I.Goldblatt, V.Hopkins, W.Jamison, K.Mecklenburg and M.Peterson, " Friction and Wear Devices", ASLE (1976)
- 7) 日本潤滑学会編, " 潤滑ハンドブック", 養賢堂 (1978)
- 8) 松原清, " トライボロジ", 産業図書 (1981)
- 9) 木村好次, 岡部平八郎, " トライボロジー概論", 養賢堂 (1982)
- 10) ニューセラミックス懇話会編, " ニューセラミックス", 日刊工業新聞社 (1977)
- 11) ニューセラミックス懇話会編, " セラミックスの超精密加工", 日刊工業新聞社 (1983)
- 12) " ファインセラミックス—次世代研究の歩み—", ファインセラミックス技術研究組合 (1988)
- 13) 川田雄一, 松浦佑次, 水野正夫, 宮川松男, " 材料試験", 共立出版 (1974)
- 14) 日本化学会編, " 化学便覧 (応用化学編)", 丸善 (1986)
- 15) R.W.Davidge, " Mechanical Behaviour of Ceramics", Cambridge University Press (1979)
- 16) 荒井康夫, " セラミックスの材料化学", 大日本図書 (1975)
- 17) 西田俊彦, 安田榮一編著, " セラミックスの力学的特性評価", 日刊工業新聞社 (1986)
- 18) 榎本祐嗣, 機械の研究, 37, 31 (1985)

- 19) 石垣博行, 潤滑, 30, 627 (1985)
- 20) D.B.Marshall, B.R.Lawn and A.G.Evans, J.Am.Ceram.Soc., 65, 561
(1982)
- 21) 和田重孝, 渡辺直義, 窯業協会誌, 95, 573 (1987)
- 22) 高津学, 神谷秀博, 大島隆, 高橋順一, 日本セラミックス協会学術論文誌,
96, 259 (1988)

第 1 章 セラミックスの摩耗試験

第 1 節 摩擦・摩耗について

本節では、セラミックスの摩耗試験を行なう上で必要な基礎的事項として、摩擦・摩耗の定義やその測定法、摩擦・摩耗の原因の分類、摩擦・摩耗に影響する試験条件などについて説明する。これらは主に摺動摩耗や固定砥粒によるアブレーション摩耗に関するものであって、粒子衝突によるエロージョン摩耗に特有な項目は第 3 節に改めて述べたい。

1. 摩擦・摩耗

接触する二つの物体が相対運動を行なえば、その間に摩擦力が働き、物体は摩耗していく。この摩擦・摩耗は物体自体の組織や硬さなどの諸特性に加えて、その置かれた雰囲気や各種条件の影響を強く受ける複雑な現象である。

摩擦の数値的な表現には摩擦係数 (Coefficient of Friction) を、摩耗については比摩耗量 (Specific Wear Rate) を用いることが多い¹⁾。図 1. 1 に示すように、固体表面上を荷重 P のもとである物体が摺動しているとする。運

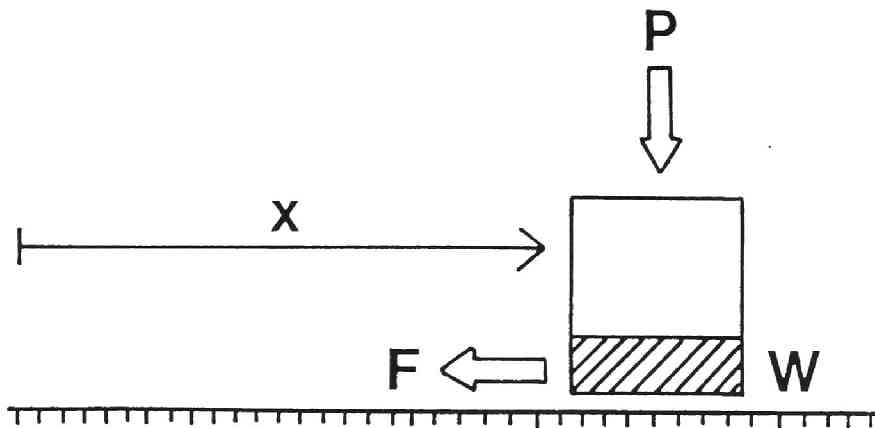


図 1. 1 摺動による摩擦力、摩耗

動方向とは逆向きに摩擦力 F が働き、通常は荷重 P に比例するので、摩擦係数 μ が、

$$\mu = F / P \quad (1.1)$$

と定義される。摺動に伴って物体から質量が連続的に取り去られていく現象が摩耗である。摩耗体積 W は基本的に荷重 P と摺動距離 x に比例すると考えられる。従って、単位摺動距離、単位荷重当たりの摩耗体積として定義される比摩耗量 Ws によって摩耗特性を表現することができる（注1）。

$$Ws = W / (P \cdot x) \quad (1.2)$$

もちろん摩耗特性については、単に同一条件での重量減少や摩耗深さで比較することも可能である。

2. 摩耗の原因

摩擦・摩耗は、その原因から代表的には以下のように分類される^{2), 3)}。しかし、実際の摩擦・摩耗機構は非常に複雑であり、これら以外の原因やそれらが複合している場合もあり、また、摺動条件によって変化することも多いので、単独の原因に帰着することは一般に難しいようである。

(1) 凝着 (Adhesion)

固体表面にはどのような加工、処理を行なっても實際上、微細な凹凸が残るものである。二つの面が接触する場合、図1.2に示すように、その凸部が高い接触圧力により変形、凝着すると考えられる⁴⁾。最終的な接触圧力は固体の硬度 H 程度になると思われ、真実接触面積 S は押付荷重を P として、

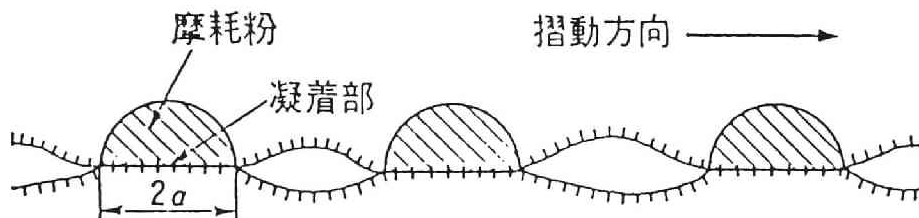


図1.2 凝着摩耗

$$S = P / H \quad (1.3)$$

となる。セラミックスのビッカース硬度 H_v が $1000 \sim 2000 \text{ kgf/mm}^2$ 程度であることを考えれば、物体間の見掛けの接触面積に比べて本当に接触している面積が極めて少ないことが理解される。真実接触部を切断するのに必要な力が摩擦力 F なので、せん断強さを τ として、

$$F = S \cdot \tau \quad (1.4)$$

となり、式(1.3)、(1.4)から摩擦係数 μ は、

$$\mu = \tau / H \quad (1.5)$$

と表わされる。

実際の接触部は複雑な形状であると思われるが、簡単には半径 a の円形の凝着点が n 個生じたとする。 $S = \pi a^2 \cdot n$ なので、式(1.3)より荷重 P は、

$$P = H \cdot \pi a^2 \cdot n \quad (1.6)$$

各凝着点は距離 $2a$ だけ摺動すれば消滅し、別に新しい凝着点が生ずると考える。すると全摺動距離 x に対する全凝着回数 N は、

$$N = n \cdot \frac{x}{2a} = \frac{P \cdot x}{H \cdot 2\pi a^3} \quad (1.7)$$

各々の凝着に対し半径 a の半球状の摩耗粉がある確率 k により生成するとすれば、全摩耗量 W は、

$$W = k \cdot N \cdot \frac{2}{3} \pi a^3 = \frac{k P x}{3 H} \quad (1.8)$$

であり、式(1.2)より比摩耗量 W_s は、

$$W_s = k / 3 H \quad (1.9)$$

となる。 k は摩耗係数 (Wear Coefficient) と呼ばれ、ある凝着に対して摩耗粉が発生する確率を表わす無次元の数値である。摩耗係数は材料、摺動条件などによって 10^8 程度の変動を示すこともまれではない⁵⁾。

摩擦・摩耗の凝着説は主に金属材料について展開された理論であるが、セラミックスについても同様な現象は起こり得ると考えられる。

(2) アブレーション (Abrasion)

接触する物体間に硬さの差がある場合、硬い側の凸部 (表面突起) が相手面

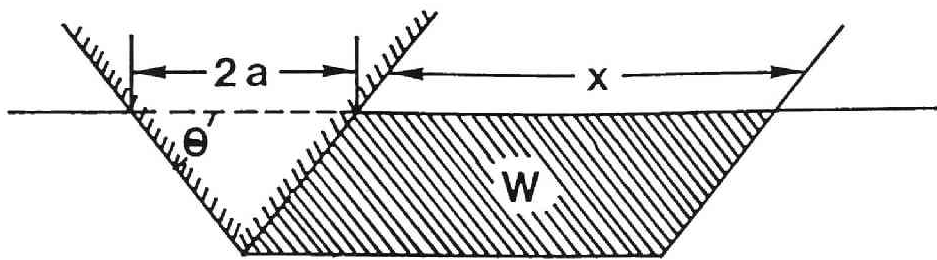


図 1. 3 アブレーシブ摩耗

に押し込まれる。その表面突起は摺動に伴なって相手面を引っかき、微小切削的に相手材を摩耗させ、その抵抗が摩擦力となる。これがアブレーシブ摩擦・摩耗であり、一般にセラミックスは非常に硬いので、より軟らかい金属やプラスチックなどを大きく摩耗させる原因である。なお、表面に硬い粒子が埋め込まれている、あるいは遊離の微粒子が存在する場合なども、同様な機構で摩耗が進行すると思われる。それについては特にアブレーション摩耗と呼び、第3節で説明する。

アブレーシブ摩耗の単純なモデルとして、図 1. 3 に示すように円錐形の表面突起が相手面に侵入、摺動する場合を考える⁶⁾。この部分により支えられる荷重 P は、相手面の硬度を H として、

$$P = H \cdot \pi a^2 \quad (1.10)$$

摺動距離 x に対する摩耗量 W は、

$$W = x \cdot a^2 \tan \theta = \frac{\tan \theta}{\pi} \cdot \frac{P x}{H} \quad (1.11)$$

従って、比摩耗量 Ws は次式で表される。

$$Ws = \tan \theta / \pi H \quad (1.12)$$

実際の表面には各種形状の突起が存在するので、 $\tan \theta$ はそれらに対する平均的な値であると考えればよい。この硬度と比摩耗量の関係は定性的には比較的良好に実験結果と一致し、アブレーシブ摩耗の防止に硬度の増加が有効であることを示している。

(3) 脆性破壊 (Brittle Fracture)

セラミックスのような脆性材料では、相手材の表面突起あるいは固体粒子などがある荷重以上で押し付けられれば必ずクラックが発生する。図1・4に示すように、摺動に伴ってそのクラックが進展し、前節のアブレーション以上の大きな摩耗を生ずる。B.R.Lawn等は圧痕破壊 (Indentation Fracture) モデルによってこのような摩耗現象を解析し、摩耗体積 W と摺動距離 x の関係を導いている⁷⁾。

$$W/x = \alpha \cdot \frac{E^{7/8}}{Kc^{1/2} Hv^{3/2}} \cdot P^{9/8} \quad (1.13)$$

ここで E はヤング率、 Hv はビッカース硬度、 Kc は破壊靱性であり、 α は表面突起の形状などに関係する定数である。この関係式では摩耗体積が荷重 P の $9/8$ 乗に比例して増加するが、いくつかのセラミックスについて実際に成立することが確認されている⁸⁾。

実際の摺動面では、静的なインデンテーション (Indentation) の効果以外に、振動による衝撃や摩擦発熱による熱衝撃など、動的な作用による脆性破壊

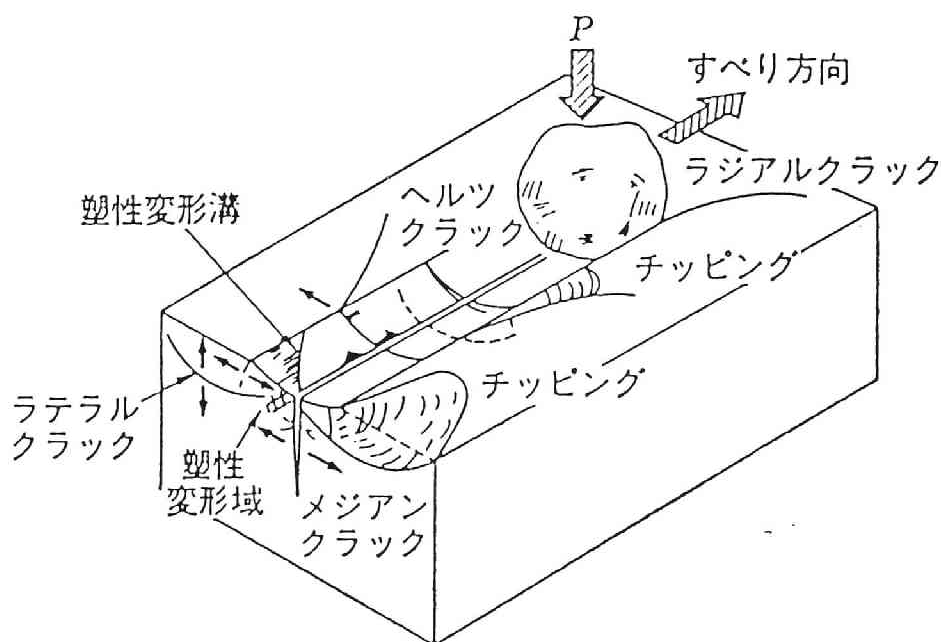


図1・4 粒子の押し込み、滑りによる変形、破壊

も無視できない。ビッカース硬度や破壊靱性が高いほど、摩耗しにくいという式(1.13)のような関係も定性的には理解されるが、完全な定量的解析は不可能に近いと思われる。

(4) 腐食 (Corrosion)

気体あるいは液体雰囲気と摺動面との化学反応または電気化学的な反応が支配的である摩耗であり、化学摩耗とも呼ばれる⁹⁾。酸、アルカリや海水などの腐食性溶液中の摩耗以外に、空気による酸化や水分による加水分解など、日常的な物質も腐食摩耗を生ずることがある。

摺動面での化学反応によって反応物被膜が生成するが、ある臨界厚さに達すると次々とはく離していく。このような過程で腐食摩耗は進行するが、その化学反応が摩擦力や摩擦発熱などの影響によって促進される場合も多いと思われる。

非酸化物セラミックスを大気中で摺動させれば、摩耗粉中には酸化物がほとんどの場合検出されるようである。そのほか、水中での摺動では水酸化物が生成し、潤滑油中でも極圧剤などの摩擦低下効果が認められるなど、セラミックスについても腐食摩耗の寄与は無視できないと考えられる¹⁰⁾。

(5) 表面疲労 (Surface Fatigue)

滑りを一部に含む転がり接触をする場合、具体的には転がり軸受や車輪などがあるが、ヘルツ接触 (Hertzian Contact) に近い接触となり、局部的に高い圧力が繰り返しかかるのが特徴である。そのため、材料が疲労し、最終的に表面の一部がはく離していくような摩耗をいう。エンジンタペットのピッチング (Pitting)、ボールベアリングのフレーキング (Flaking)、圧延ロールのスポーリング (Spalling) など、いずれも接触の繰り返しによる疲労破壊であるとされている。

セラミックスについても、応力腐食によるクラックの成長 (Subcritical Crack Growth) があることはよく知られている¹¹⁾。ヘルツ接触点の前面では圧縮応力、後部では引張応力がかかるが、主に引張応力により表面近傍のクラックが進展、破壊に至ることが考えられる。もちろん厳密に言えば、これには腐食、脆性破壊が関係しているし、凝着、アブレーションの効果も無視できない

など、多くの機構が複合した摩耗というほうが正確である。

3. 摩耗に影響する因子

摩擦・摩耗現象を解析する場合、および実験室で摩擦・摩耗試験を行なう場合など、どのような条件下で摺動したかは非常に重要である。摩擦・摩耗に影響を及ぼすと考えられる因子を以下に列挙する^{12), 13)}。

(1) 接触形態と相手材

巨視的にみれば、接触形態は面、線および点接触に分類される。面接触の場合は見掛けの接触面積が、線および点接触の場合はヘルツ接触面積が摩擦・摩耗に関係する。真実接触面積も重要であるが実験的に制御するのは困難であり、まだ測定手段も確立されていない状態である。そのほか、滑りと転がりの割合、接触の繰り返しの有無、摩耗粉の除去の状態なども問題である。摺動相手材の硬度や破壊靱性などの特性によって摩擦・摩耗は当然変化する。

(2) 荷重

荷重方式には重錘、バネ、油圧、空気圧などがあるが、荷重の絶対値とともに荷重軸方向および摺動方向の剛性が摩擦・摩耗に関係する。セラミックスのような脆性材料では、振動やスティック・スリップ (Stick-Slip) などが疲労や破壊挙動に大きく影響する。また、荷重は摺動速度とともに摩擦発熱を支配する因子である。

(3) 摺動速度

摺動速度も荷重と同様、摩擦発熱を通して摺動面の変化を引き起こす。セラミックスでは高速になると衝撃力による微小破壊が原因となって摩耗が急増するなど、摺動速度により摩擦・摩耗機構そのものが変化する場合も多い。

(4) 温度

温度は摩擦・摩耗に最も大きな影響を与える因子のひとつである。摺動が行なわれている雰囲気温度とともに、摩擦発熱の効果も重要である。摺動面の平均温度はその近傍に設置された熱電対などで比較的簡単に測定できるが、接

触点で瞬間的に発生する温度、いわゆるせん光温度（Flash Temperature）の測定はかなり困難である。異種金属間では熱起電力により、透明な物体では放射温度計などで測定されるが、時間変動が大きいし、測定精度などの問題点も多いようである¹⁴⁾。温度上昇は材料の軟化などの物性変化、表面の化学反応性の増大、表面吸着層の変化、および潤滑状態の変化などを通して摩擦・摩耗に影響すると考えられる。

（５）雰囲気

摺動雰囲気も摩擦・摩耗に大きく影響する。セラミックスの摩擦係数が真空中でかなり増大するとの報告もあり、また大気中においても摩擦に対する湿度の影響は極めて大きいことが知られている¹⁵⁾。雰囲気は表面への吸着層、表面の化学変化および摺動による疲労挙動の変化などにより摩擦・摩耗に影響すると思われる。

（６）潤滑状態

潤滑状態は無潤滑、固体潤滑剤潤滑および流体潤滑に大きく区分できる。無潤滑の場合は固体同士が直接接触するため、特に表面の清浄度、吸着物質などが大きく影響する。固体潤滑剤には黒鉛、 MoS_2 、 BN などがあるが、どのようにして摺動面に供給するかも問題である。流体潤滑の場合は流体の粘度、荷重、摺動速度などにより潤滑状態が変化する。

（７）表面仕上げ

表面仕上げは摺動初期には大きな影響を与えるが、ある程度摩耗が進行すれば表面は定常状態に達するので、その影響は少なくなると思われる。もちろん、流体潤滑などのほとんど摩耗を伴わない摺動では、最初の表面状態は重要な因子である。

４．摩耗の測定

摩耗現象を定量的に解析するには摩耗量を正確に測定することが不可欠である。摩耗量を連続的に記録できるのが理想であるが、現実には一定摺動条件の維持や検出感度などの点から問題が多い。そこで、摩耗試験では、一定距離を

摺動させた後で試料を取り出し、以下のような方法で摩耗量を求めることが一般に行なわれている^{16), 17)}。

(1) 重量減少

精密化学天秤などにより摺動前後の試料の重さを測定し、その減少量を摩耗量と考える。最も多く用いられている方法であるが、異種材質間の摺動、特に相手材が金属やプラスチックの場合は、相手材からの移着が問題となる。そのほか、試料の破損や汚れ、吸湿など、摩耗以外の原因による重量変化には十分注意しなければならない。試料の重量が大きくなると相対的に摩耗量の測定精度が悪くなるので、できるだけ小さな試料を使用することが望ましい。

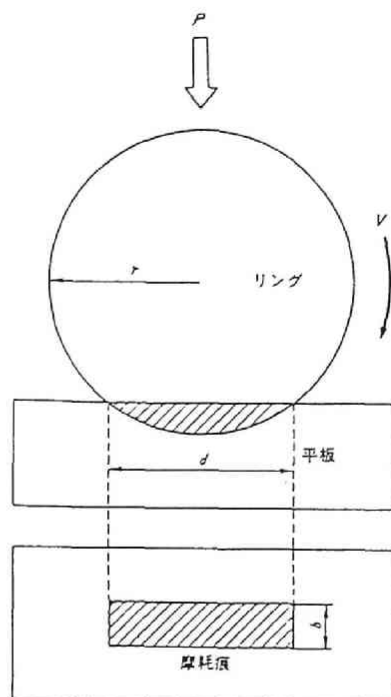


図1.5 リングと平板の摺動による摩耗痕

(2) 摩耗深さ

摩耗による試料長さの減少をマイクロメータなどで直接測定、あるいはプロジェクタなどにより外観形状の変化から計測する。変位センサなどを用いれば連続的な記録も可能であるが、摺動に伴う振動の問題、あるいはセンサの感度の点などから、セラミックスのような摩耗の少ない材料ではあまり実用的ではないと思われる。

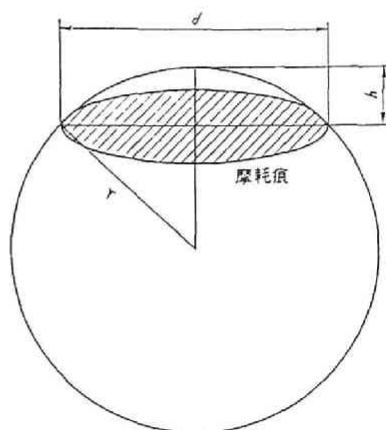


図1.6 球上の摩耗痕

(3) 摩耗痕の大きさ

一定の幾何学的な形状を有する試料の場合、摺動により発生する摩耗痕の大きさを光学顕微鏡などで測定すれば、幾何学的関

係から摩耗体積を求めることができる。

例えば図 1. 5 に示すように、半径 r 、厚さ b のリングにより平板上に幅 d の摩耗痕が生じたとすると、摩耗体積 W は次式により求められる。

$$W = b \left\{ r^2 \sin^{-1} \left(\frac{d}{2r} \right) - \frac{d}{2} \sqrt{r^2 - (d/2)^2} \right\} \\ \approx (b/12r) d^3 \quad (1.14)$$

ほかの例として、半径 r の球に図 1. 6 のような摩耗痕が作られたとすると摩耗体積 W と摩耗痕の直径 d 、深さ h との間には、

$$W = \pi h^2 \left(r - \frac{h}{3} \right), \quad h = \frac{(d/2)^2}{r + \sqrt{r^2 - (d/2)^2}} \quad (1.15)$$

という関係が成立する。

重量現象による方法に比べて、試料の汚れや破損の影響が少なく、微少な摩耗量まで精度よく測定できる点では有効である。しかし、様々な理由で摩耗痕が予想される幾何学的形状からはずれてくることがあり、十分な注意が必要である¹⁸⁾。

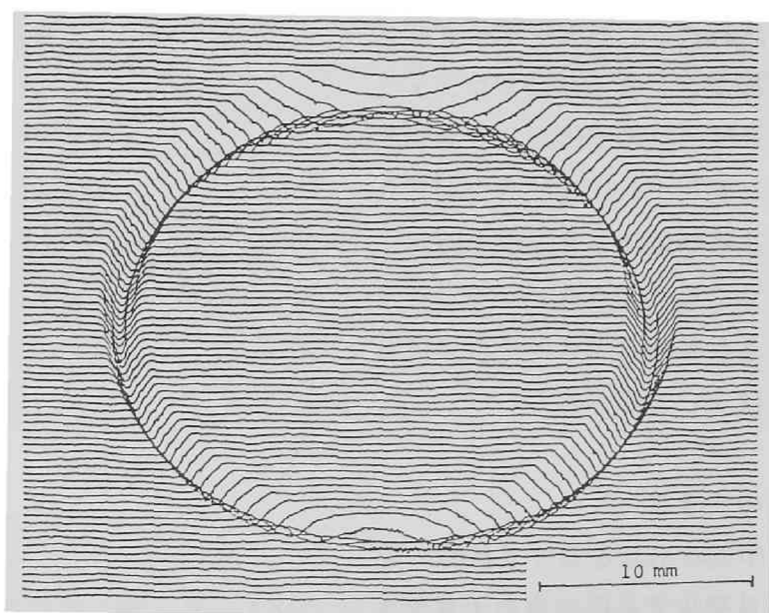


図 1. 7 Si_3N_4 ディスク上の摺動円の 3 次元形状

（４）摩耗痕断面の形状

摩耗痕の形状を触針式表面粗さ計などで測定し、その断面積を積分して摩耗体積を求める方法である。平面試料上の摩耗痕に限定されるが、前項の方法とは異なり必ずしも一定の幾何学的形状を持つ摩耗痕である必要はない。例えば、図１．７は窒化ケイ素上の摺動円（直径約25mm）の表面粗さ計による３次元形状の一例であるが、このくぼみ部分を数値的に積分すれば摩耗体積となる¹⁹⁾。

（５）アイソトープの利用

ラジオアイソトープを含む試料を摺動させれば、摩耗粉や摺動面の放射線分析から摩耗量や相手材の移着を非常に感度良く検出することができる。もちろん、アイソトープの利用には放射線取り扱い主任者の免許が必要であり、被曝や汚染などへの厳重な注意が要求されるので、実験はかなり面倒ではある。

注１） 比摩耗量の単位としては、体積を[mm³]、距離を[mm]、荷重を[kgf]で表わして、[mm²/kgf] が使用されることが多いので、本論文もその慣例に従った。なお、S I 単位系では、1 [kgf]=9.8 [N]であるので、1 [mm²/kgf]=0.102 [mm²/N]=1.02×10⁻⁷[m²/N]と換算される。

第2節 摺動摩耗試験法

固体同士の接触、摺動による摩耗を測定する方法、摺動摩耗試験法については非常に数多く提案され、また実際に使用されてきた¹²⁾。本研究では、それらのなかでセラミックスに適した試験法として、ピンオンディスク法、ボールオンディスク法、サバン式試験法、およびアムスラー式試験法を選んだ。セラミックスは脆性材料であり、ほとんど塑性変形を示さずに瞬時に破壊する。従って、摺動部での均等な接触状態の確保や試料の破損防止などに十分配慮する必要がある。また、セラミックス材料の複雑な成形、加工は困難であるので、平面、円形、球などの単純形状の試料を使用できることも考慮した。以下ではこれら4種の試験法の特徴や実際の測定条件などを述べる。

1. ピンオンディスク法

ピンオンディスク法とは、回転するディスク試料にピン試料を一定荷重で押し付ける試験法である。高速や高荷重での試験には向かないが、高真空中や各種雰囲気、液体中での測定、および加熱装置の取り付けなどが比較的容易であるので、基礎的な実験によく用いられる^{20), 21)}。なお、平面試料上でピン試料が往復運動する試験法はピンオンフラット法と呼ばれ、より低速、低荷重での精密な測定に適用される²²⁾。

本研究で試作、使用したピンオンディスク法試験機の外観を図1, 8に示した。ディスクはモータ、変速機構により任意の速度で水平に回転し、ホルダーの変更でどのような大きさの平面試料にも一応対応できる。ピン試料を固定した試料アームは途中に板バネを介して、垂直方向に自由回転できるビロブロックの軸に取り付ける。同じ軸に固定されたロードセルを試料アームが押し付ける機構により摩擦力 F が測定される。試料アーム、ロードセルの重さをカウンターウェイトでバランスさせたのち、重錘によりピン試料上に荷重を加える。ピン試料の摩耗は精密天秤で重量減少を測定し、ディスク試料の摩耗は摺動円の断面形状から求めた。なお、試験部分はアクリル製カバーで覆い、温度23℃、湿度40～60%に制御された空気を循環させた。

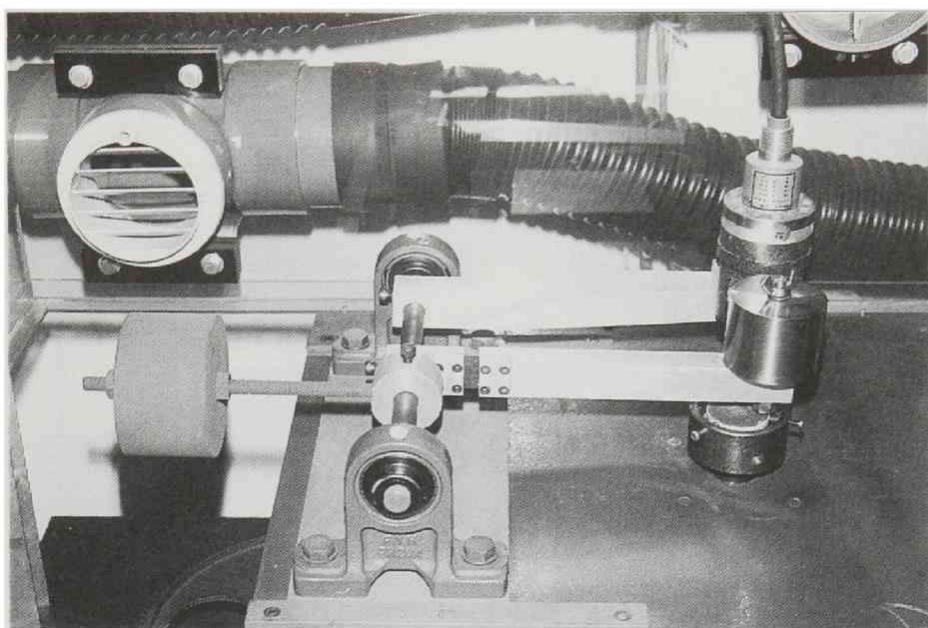


図 1. 8 ピンオンディスク法試験機

実際のディスク試料は $40\phi \sim 60\phi \times 10\text{mm}$ 程度の形状で、200番のダイヤモンド砥石で研削仕上げした。また、ピン試料にはJIS抗折強度試験片（ $4 \times 3 \times 20\text{mm}$ ）の先端を半径 2mm ぐらいの半球状にダイヤモンド砥石で加工したものを用いた²³⁾。荷重 P は通常 1kgf 、摺動速度 V は摺動円半径と回転数の調整で $\text{cm/s} \sim 20\text{cm/s}$ の範囲で設定した。

2. ボールオンディスク法

ボールオンディスク法とは、ピンオンディスク法におけるピン試料を球試料に代えた試験法である²⁴⁾。球ホルダーの工夫などにより剛性の高い摺動が行なえるので、高速、高荷重、高温など摺動条件が厳しくなっても、正常な摩擦・摩耗を測定できる。

ボールオンディスク法の概要を図1. 9に、また実際に使用した試験機（高千穂精機、TRVS-200）の外観を図1. 10に示した。ディスク試料を固定した下側の軸が回転し、荷重はその下方より圧縮空気作動のシリンダーで加えられる。

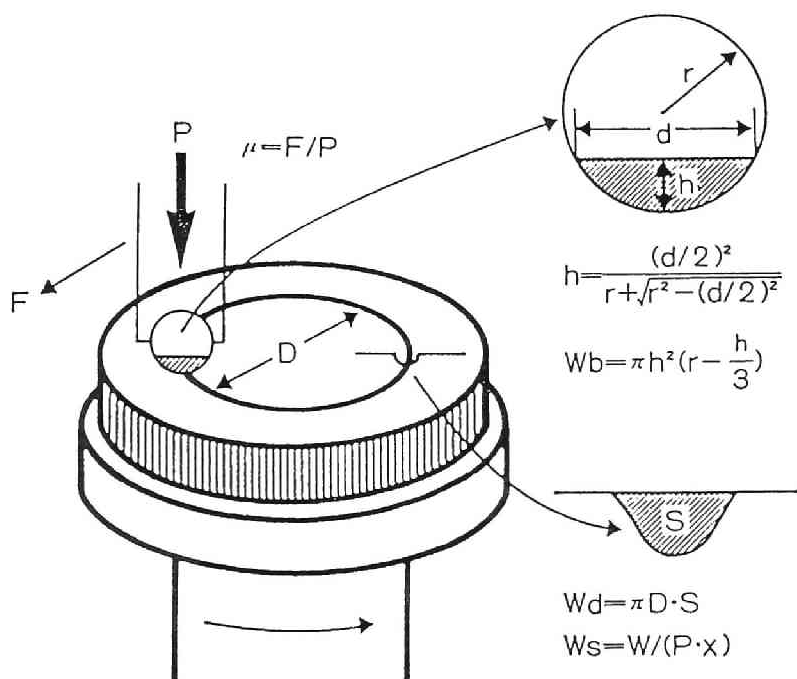


図 1. 9 ボールオンディスク法の測定原理

上側の軸には球ホルダーが取り付けられ、ロードセルにより荷重を、ベンディングロードセルにより摩擦力を検出する。球試料は直径9.5～10mmで、真球度 $0.1\mu\text{m}$ 、表面粗さ $R_a = 0.02\mu\text{m}$ 以下に仕上げられた真球を用い、ディスク試料は前項と同様とした。荷重は10kgf、摺動円直径は25mmと固定し、摺動速度はディスク回転数により変化させた。試験後の球試料には円形の摩耗痕が発生するので、その直径 d を計測顕微鏡で測り、式(1.15)により摩耗体積 W_b を求めた。一方、ディスク試料には丸くくぼんだ摺動円ができ、その体積を表面粗さ計などで測定し、摩耗量 W_d とした。

3. サバン式試験法

サバン式試験法とは、回転するリング試料に平板試料を押し付け、摺動させる方法である¹⁾。平板上に生じた摩耗痕の幅 d を測定し、前述の式(1.14)に

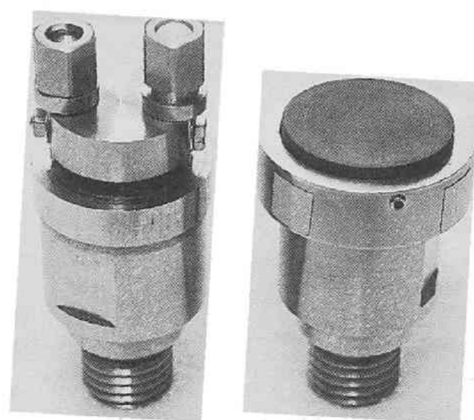
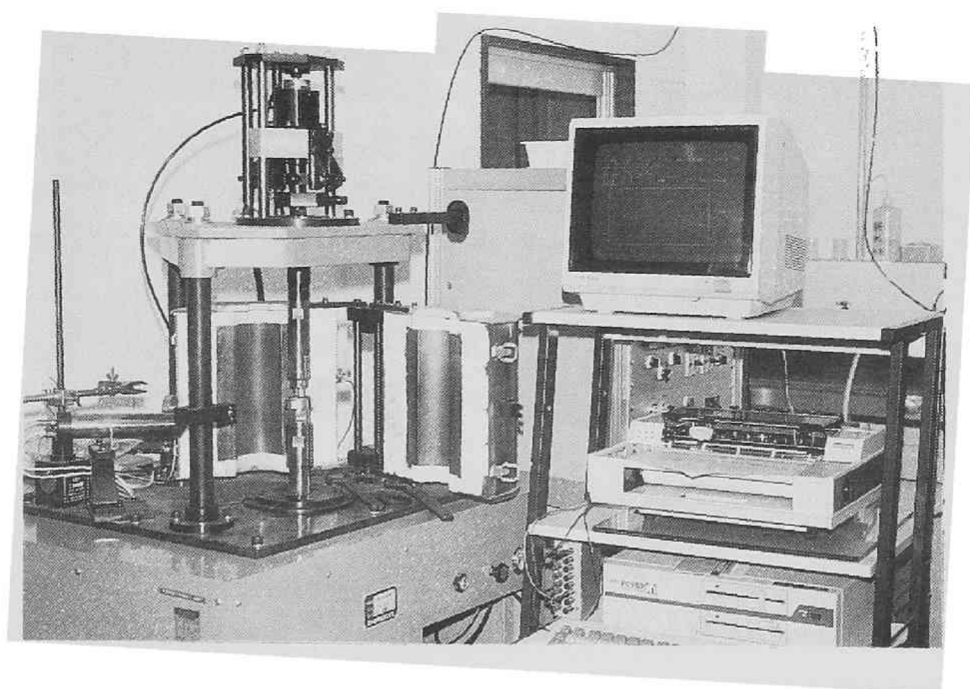


図 1 . 10 ボールオンディスク法試験機とその試料ホルダー

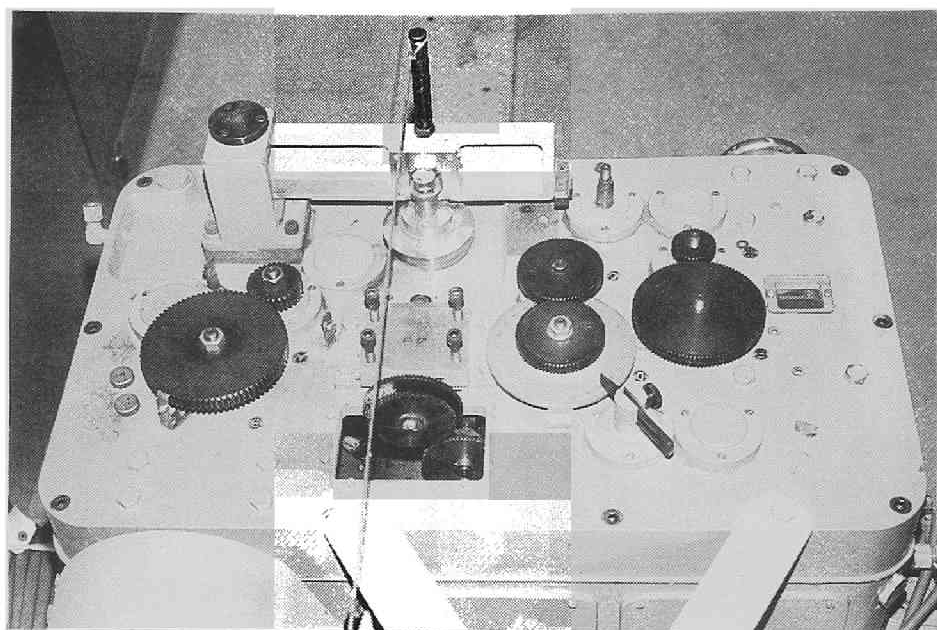


図 1 . 11 大越式迅速摩耗試験機

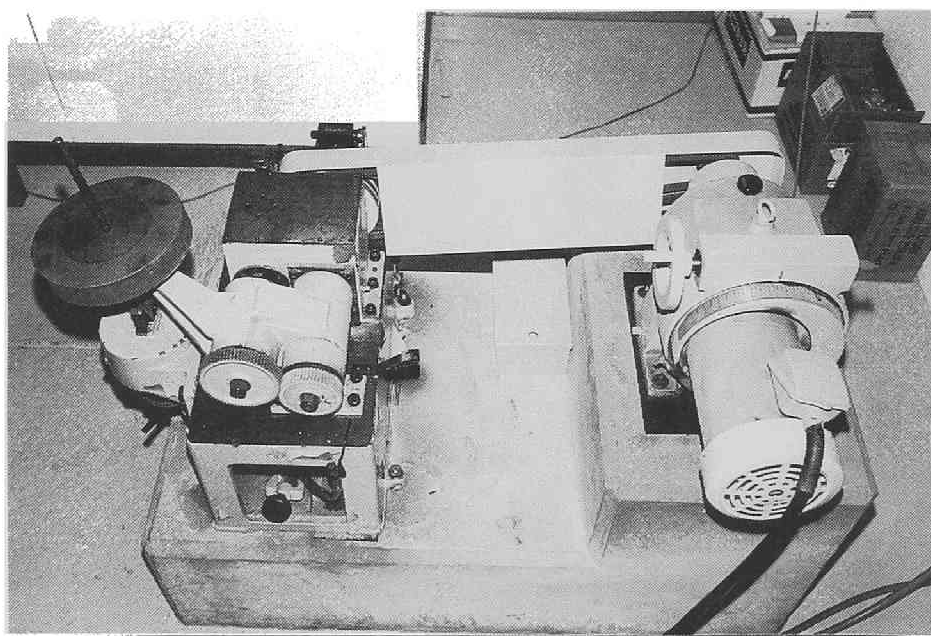


図 1 . 12 西原式摩耗試験機

より摩耗体積 W を求める。摩耗の進行に伴って摩耗痕が大きくなっていくので、それに応じて荷重を増加させれば、一定の接触面圧での試験も可能である²⁵⁾。大越式迅速摩耗試験機（東京試験機、OAT-U）はそのような機構を有するが、他の試験法がすべて一定荷重であるので、重錘の引張りによる一定荷重機構を付加した装置を使用した。その外観が図1.11である。

本研究では、リング試料は内径16mm、外径30mm、厚さ約5mmのものを回転軸に直接固定し、平板試料は厚さ5～10mmで30×60mm程度のものを用いた。いずれも200番のダイヤモンド砥石研削仕上げとした。荷重を6kgf、摺動距離を約200mmとし、摺動速度は0.06m/sから4.5m/sの範囲で段階的に増加させた。その途中ではリングの再研削はせず、平板は常に新しい部分に移動させた。

4. アムスラー式試験法

2個のリング試料の円周面同士を一定荷重で接触、回転させ、試料の重量減少などから摩耗量を求める方法である^{26), 27)}。一方のリングはモータで駆動され、他方のリングは歯車で強制減速し、滑りを導入する。その滑り率 S はリングの回転速度を V 、 V' として次式で定義する。

$$S = (V - V') / V \quad (1.16)$$

このような試験機には西原式摩耗試験機（島津製作所）があるが、そのままの試験条件ではセラミックス試料が破損することが多い。そこで、重錘による15～100kgfの低荷重、および変速機による120～630rpmの低速回転が可能なように変更した。その外観を図1.12に示す。

リング試料は内径16mm、外径30mm、厚さ約8mmであり、滑り率は20%とした。各試験条件で約10万回転させたのち、2個のリングの重量減少を測定し、摩耗量とした。

第3節 その他の摩耗試験法

固体同士の摺動以外に、粉体や流体の作用によっても摩耗が生ずる。構造用セラミックスで問題となるのは、やはり気体や流体中に含まれる硬質微粒子によるものである。固体間の摺動面などに入り込んだ粒子の切削的な作用による摩耗がアブレーション、高速粒子の衝突による摩耗がエロージョンと呼ばれる²⁸⁾。以下では本研究で行なったアブレーション、およびエロージョン試験法について説明する。

1. アブレーション試験法

硬い微粒子がある負荷のもとで固体表面を滑る場合、微小切削作用、塑性変形あるいはクラックの発生などにより固体表面が削り取られる。このような摩耗現象がアブレーションである。アブレーション摩耗の試験法としては、粉体中で試料を移動させる、摺動面に微粒子を送り込むなど、実際の使用条件に応じた方法が取られるが、長時間の試験が必要であるとか、摩耗のばらつきが大きいなどの問題がある^{29)・30)}。アブレーション摩耗特性を短時間で評価できる方法として、本研究ではダイヤモンド砥石研削による試験法を検討した。ダイヤモンド砥粒は物質中で最大の硬度を持ち、アブレイシブ粒子をある程度までは代表できると考えられる。

試験法の概要を図1.13に示した³¹⁾。精密切断機（例えば Buehler社、ISO METなど）の回転軸に外径100mm、厚さ5mmのダイヤモンド研削ホイール（大阪ダイヤモンド工業）を取り付ける。砥粒はSD140番、集中度75のレジンボンド砥石である。形状20×15mm、厚さ5mm程度の平面試料をその中心部が研削ホイールに接するようアームに固定する。荷重150gfを加えるが、アームが水平から30度の位置にあるので、実際の押付荷重Pは130gfとなる。研削ホイールは下側を水に浸し、回転数240rpm、摺動速度にして1.26m/sで回転させる。試験後の平面試料上にはカマボコ型の摩耗痕ができていますが、その形状は当然研削ホイール（半径 $r = 50\text{mm}$ 、厚さ $b = 5\text{mm}$ ）に対応しているはずである。その幅 d を光学顕微鏡で測定し、式(1.14)により摩耗体積 W を計算した。

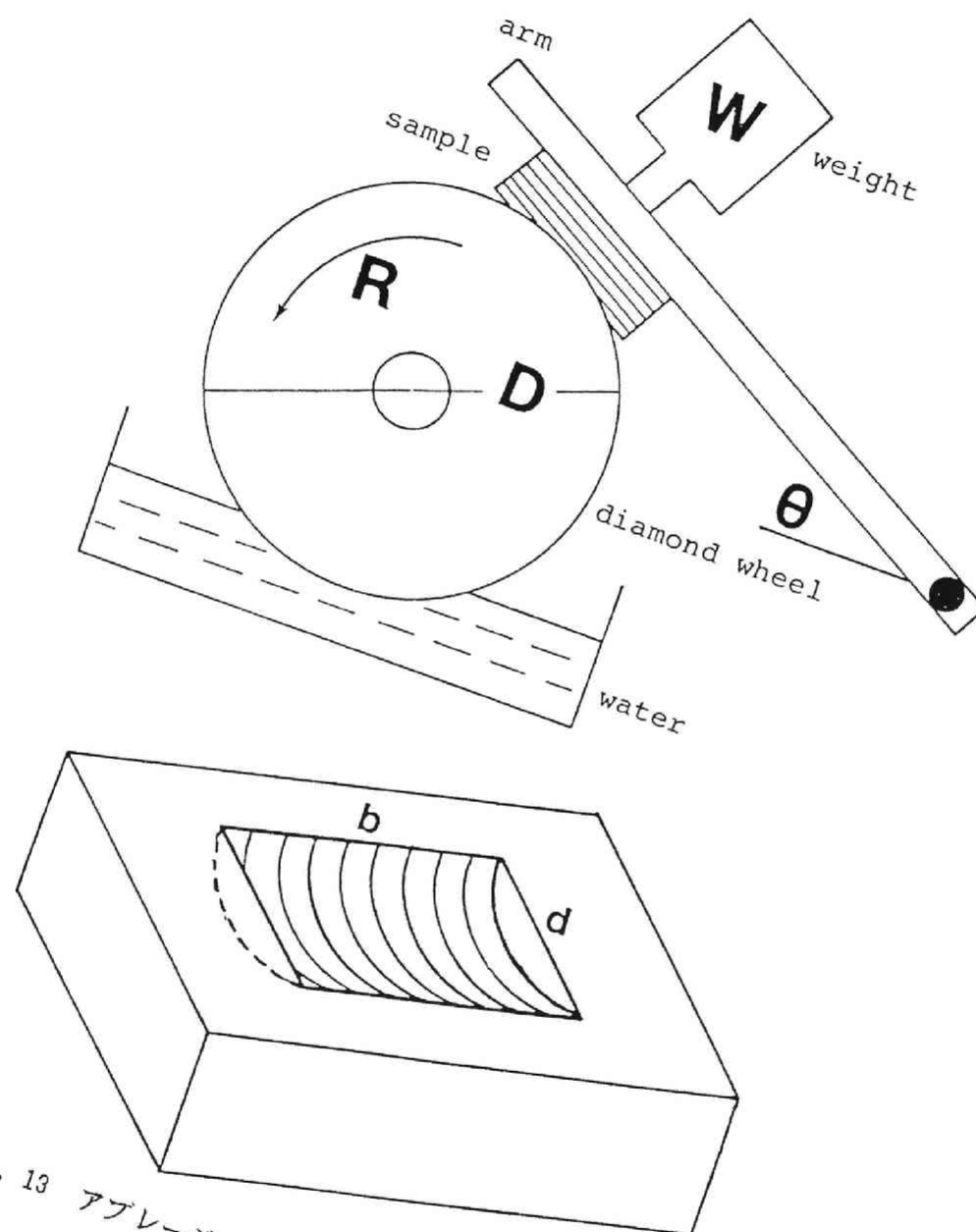


図 1 . 13 アブレーション摩耗試験の概要とその摩耗痕

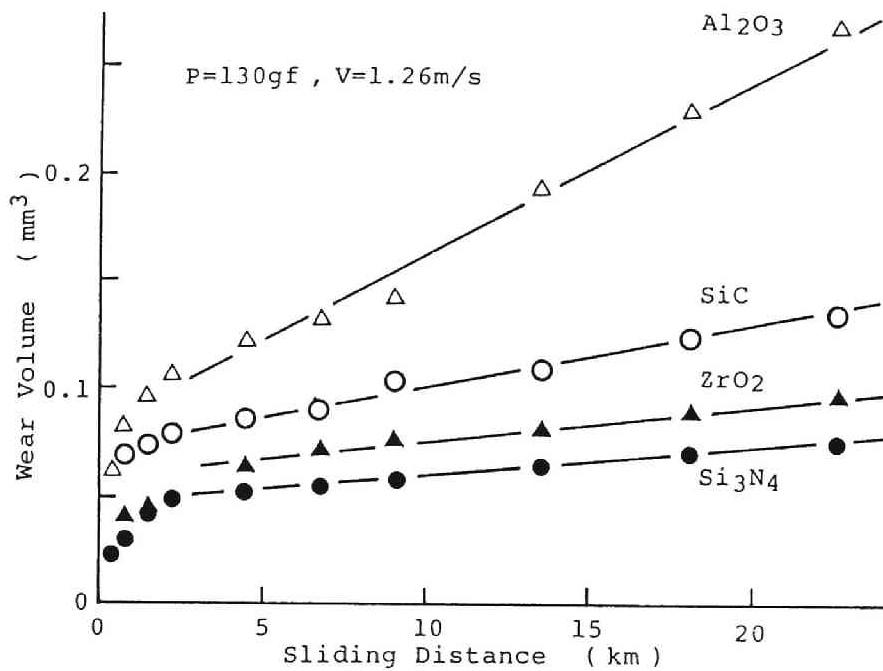


図 1. 14 各セラミックスのアブレーション摩耗体積の
摺動距離による変化

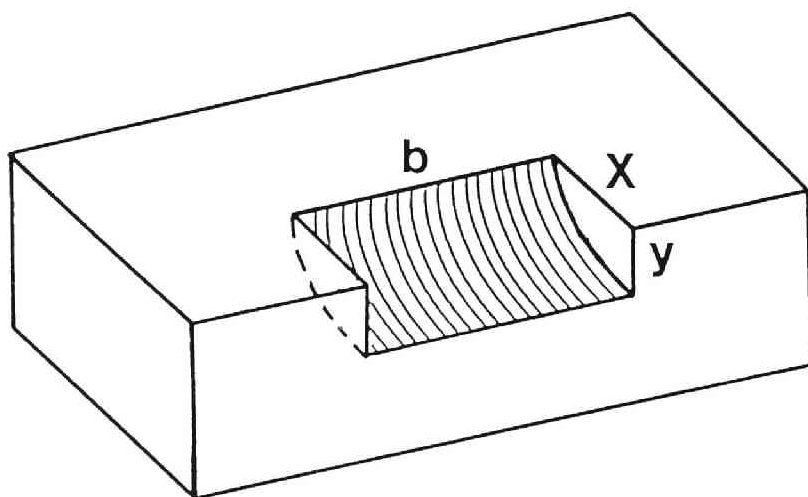


図 1. 15 J I S 形状試験片角部の摩耗痕

市販の各種セラミックス（SiC、Si₃N₄、Al₂O₃、ZrO₂）について測定した摩耗体積の摺動距離による変化を図1.14に示した。各試料とも摺動初期の急速な摩耗を除けば、ほぼ摺動距離に比例して摩耗体積が増加し、その傾きから求める比摩耗量Wsでアブレーション摩耗特性を評価できるものと思われる。

より小さなセラミックス試料、例えばJIS抗折強度試験片²³⁾などにも適用できるのが図1.15の方法である。試験片の角部で摺動させ、その摩耗痕の切片寸法x、yを計測し、次式から摩耗体積Wを求める。

$$W = \frac{b}{2}xy + \frac{b}{12r}(x^2 + y^2)^{3/2} \quad (1.17)$$

本研究では主にこちらの方法を採用した。

2. エロージョン試験法

高速の固体や流体などの衝突により、固体表面の一部が脱離するなどの損傷を受ける現象がエロージョンである。水、油などの液滴の衝突による損傷はレインエロージョン、固体粒子による場合はサンドエロージョンと呼ばれる。セラミックスで重要なのが固体微粒子によるエロージョンであり、例えば高速回転するタービンのブレードなどは大気中の浮遊粉塵によって大きな損傷を受けることがある。図1.16に示すように、エロージョン摩耗は衝突する粒子の形状、大きさ、密度、硬さ、靱性など、および試料の硬さ、靱性、組織などの特性、さらには、衝突する速度や角度、環境の温度や雰囲気など、関係する因子が非常に多い複雑な現象である³²⁾。摩耗量に対する理論的な関係式も多数提案されているが、定性的な関係を説明できる程度のものが大部分である。

エロージョン摩耗の試験には、サンドブラスト装置が通常使用される。一定量の砥粒を吹き付けたのち、試料の重量減少から摩耗を評価しているが、この場合、均質でかなり大きな試料が必要であり、また試料の汚れや砥粒の付着など、エロージョン以外の重量変化が誤差の原因となるなどの問題点が指摘されている^{33)・34)}。

その対策として、本研究では摩耗痕の形状からエロージョン摩耗を求める方

エロージョン摩耗を支配する因子

- R : 砥粒の直径 (mm)
- ρ : 砥粒の密度 (g/cm³)
- Shape : 砥粒の形状
- H_p : 砥粒の硬さ (GPa)
- K_{cp} : 砥粒の破壊靱性 (MN/m^{3/2})
- V : 砥粒の衝突速度 (m/sec)
- θ : 砥粒の衝突角度 (degree)
- Temp : 雰囲気温度 (°C)
- H_t : 試料の硬さ (GPa)
- K_{ct} : 試料の破壊靱性 (MN/m^{3/2})

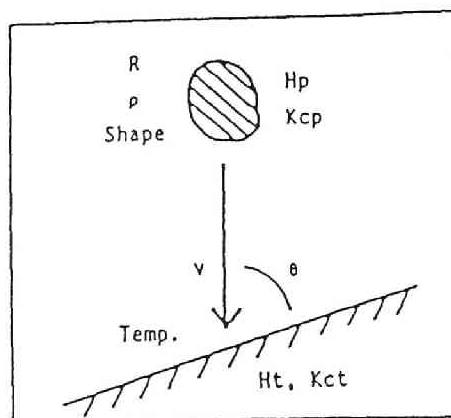


図 1. 16 エロージョン摩耗に影響を及ぼす主要因子

法を採用することとし、その試験法の概要を図 1. 17に示した。マイクロブラスター (Comco Inc.、MB-105) のノズルから高圧のアルゴンガスに混入した砥粒を噴射し、試料面に垂直に衝突させる。試料面に生ずるエロージョン摩耗痕の最深部を横切って触針式表面粗さ計 (東京精密、surfcom 730AD) によって、形状プロファイルを測定し、摩耗体積を計算する。

砥粒には炭化ケイ素 (Comco Inc.、Type F) を使用した。その粒径は30～80 μmであり、図 1. 18のSEM写真からかなり角ばった形状を持つことが分かる。ノズルも炭化ケイ素製であり (同、MB1500-11)、内径が0.76mmと非常に細いものである。試料面が15×15mm程度以上あれば測定可能であり、その面は200番のダイヤモンド砥石で平面研削仕上げを行なうものとする。試験条件としては、砥粒噴射時間は20秒から3分まで、ノズルー試料間距離は15mmから60mmまで、またアルゴンの噴射ガス圧は2気圧から9気圧の範囲で変化させることができる。

生じた摩耗痕の形状を検討した結果、正規分布曲線、

$$y = A \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(x / \sigma \right)^2 \right\} \quad (1.18)$$

で近似されることが分かった。これは砥粒の進行方向がノズル方向を中心にして少しゆらぎがあるためと思われる。摩耗痕プロファイルをデジタル化し、最

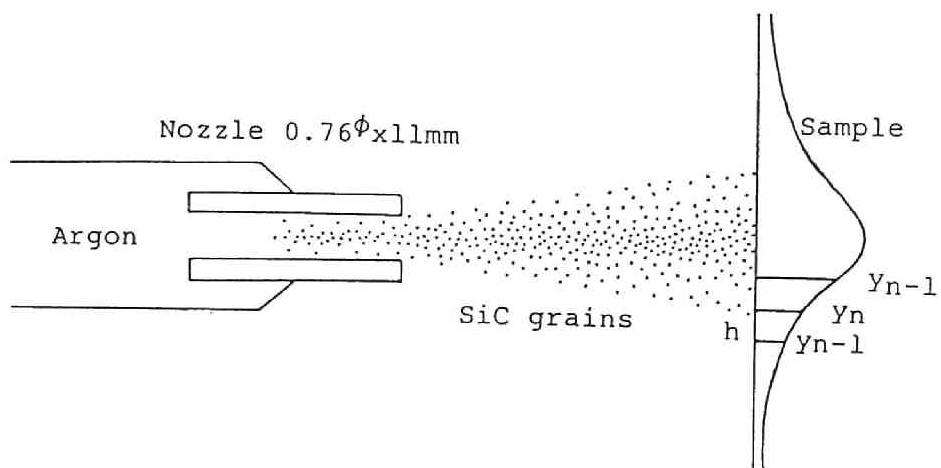


図1.17 エロージョン摩耗試験

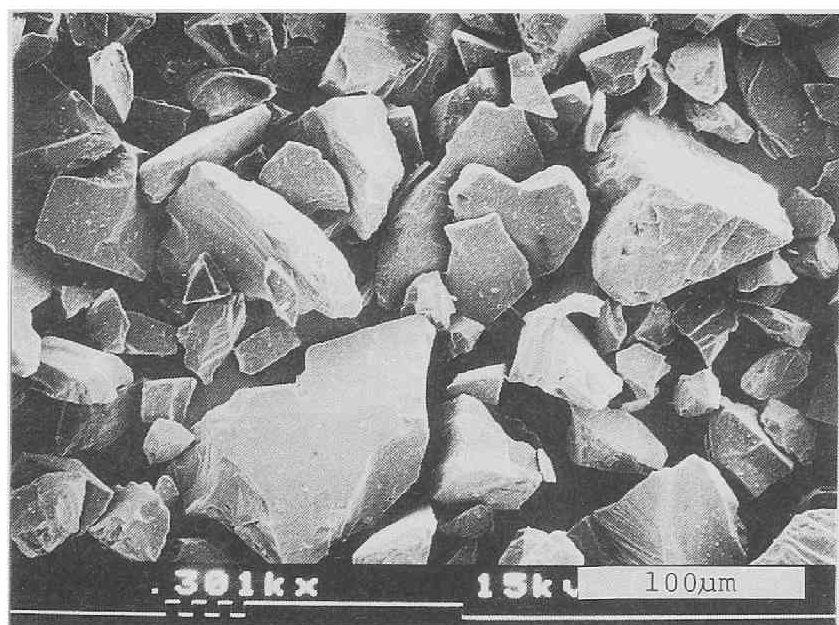


図1.18 エロージョン試験用のSiC砥粒

小二乗法により高さ A と分散 σ を決定する。式(1.18)の回転体の体積として求められる摩耗体積 W は、

$$W = 2 \pi A \sigma^2 \quad (1.19)$$

となる。なお、シンプソン法による区間積分によって計算する方法も試みたが、ほとんどの場合、数パーセント以内の誤差で一致していたので、ここでは正規分布近似による方法を採用することとした。

[第1章 参考文献]

- 1) 川田雄一, 松浦佑次, 水野正夫, 宮川松男, "材料試験", 共立出版 (1974) P.241
- 2) E.Rabinowicz, "Friction and Wear of Materials", John Wiley & Sons, Inc. (1965) P.109
- 3) J.Derby, J.G.Seshadri and M.Srinivasan, "Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.8", Plenum Press (1986) P.113
- 4) J.F.Archard, J.Appl.Phys., 24, 981 (1953)
- 5) E.Rabinowicz, J.Lubri.Tech., 103, 188 (1981)
- 6) B.R.Lawn, Wear, 33, 369 (1975)
- 7) D.B.Marshall, B.R.Lawn and A.G.Evans, J.Am.Ceram.Soc., 65, 561 (1982)
- 8) 高津学, 神谷秀博, 大島隆, 高橋順一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 259 (1988)
- 9) 日本潤滑学会編, "潤滑用語集", 養賢堂 (1981) P.16
- 10) Y.Tsuya, "Proc.JSLE Int.Trib.Conf.", JSLE (1985) P.245
- 11) S.M.Wiederhorn, "Fracture Mechanics of Ceramics, Vol.2", Plenum Press (1974) P.613
- 12) R.Benzing, I.Goldblatt, V.Hopkins, W.Jamison, K.Mecklenburg and M.Peterson, "Friction and Wear Devices", ASLE (1976)
- 13) 花沢孝, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会編 (1979) P.85
- 14) F.P.Bowden and D.Tabor, "The Friction and Lubrication of Solids", Oxford University Press (1950) P.33
- 15) 津谷裕子, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会編 (1979) P.75
- 16) 竹内栄一, 潤滑, 24, 150 (1979)
- 17) 水野万亀雄, 潤滑, 25, 801 (1980)
- 18) 岩佐美喜男, 木下実, 窯業協会誌, 95, 899 (1987)
- 19) 大工試ニュース, Vol.32, No.2 (1988)

- 20) C.S.Yust, J.M.Leitnaker and C.E.Devore, *Wear*, 122, 151 (1988)
- 21) 佐々木信也, 潤滑, 33, 620 (1988)
- 22) H.Ishigaki, I.Kawaguchi, M.Iwasa and Y.Toibana, " *Wear of Materials* ", (1985) P.13
- 23) 日本工業規格, JIS R1601, 日本規格協会 (1981)
- 24) H.Czichos, S.Becker and J.Lexow, *Wear*, 114, 109 (1987)
- 25) 岩佐美喜男, 桜本孝文, 樋端保夫, 大工試季報, 35, 82 (1984)
- 26) S.S.Kim, K.Kato, K.Hokkirigawa and H.Abe, *J.Tribology*, 108, 522 (1986)
- 27) M.Akazawa and K.Kato, *Wear*, 124, 123 (1988)
- 28) " 高機能性無機材料の先端的技術開発の現状と将来 (機械的熱的材料加工評価編) ", 日本産業技術振興協会 (1986) P.109
- 29) M.A.Moore and F.S.King, *Wear*, 60, 439 (1980)
- 30) Qiong-Li Wang, *Wear*, 112, 207 (1986)
- 31) 岩佐美喜男, 木下実, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 1033 (1988)
- 32) 和田重孝, 渡辺直義, 窯業協会誌, 95, 573 (1987)
- 33) A.V.Reddy and G.Sundararajan, *Wear*, 111, 313 (1986)
- 34) 白井勝之, 香川文男, 粉体と工業, 19(10), 25 (1987)

第2章 酸化物セラミックスの摩耗

非酸化物セラミックスと対比する意味で、本章では構造用の酸化物セラミックスの摩耗特性を検討する。アルミナは従来から広く使用されている材料であり、ジルコニアは相転移強化による高強度、高靱性が注目されている。ホットプレス法によりそれらの焼結体を作製し、その摩擦・摩耗の焼結温度による変化を調べた。

第1節 アルミナ焼結体

1. 緒言

構造用セラミックスのなかでも、アルミナは原料が比較的安価であり、通常の焼成法により容易に緻密な焼結体を得ることができるので、最も広範囲に應用されている材料のひとつである。アルミナは高温での特性が窒化ケイ素や炭化ケイ素などの非酸化物セラミックスに比べて若干劣っているので、常温付近での耐摩耗材料としての用途が最大であると思われる。アルミナの摩擦・摩耗特性については、固体微粒子の衝突によるエロージョンに関する報告はいくつかあるが^{1)~3)}、摺動摩耗の測定は少ないようである^{4), 5)}。

そこで、ホットプレス法によりアルミナ焼結体を作製し、ピンオンディスク法による摩擦・摩耗特性、および固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗を測定することとした。ホットプレス温度を変化させることにより、組織、密度、破壊靱性、硬度などの焼結体特性の違いなどとの関連に注目しながら摩擦・摩耗特性を検討した。

2. 実験

アルミナ (Al_2O_3) 焼結体はホットプレス法により作製した⁶⁾。原料粉末には住友化学工業製の易焼結性アルミナAES-11をそのまま用いた。この粉末の平均粒径は $0.4\mu m$ であり、また、 MgO を0.1%ほど含有している。

外形が $100\phi \times 100mm$ 、内側の形状が $20 \times 40mm$ の黒鉛型に、完全に緻密化すれ

ば厚さが約8mmになるよう、25gのAES-11粉末を充填した。油圧ラムテーブルにより、300kgf/cm²の圧力を加え、3kHzの高周波誘導により所定温度まで加熱、高周波出力を調整することによってその温度で60分間保持した。その後、圧力を開放し、自然放冷させた。黒鉛型から取り出した試料は、表面反応相を取り除くため、200番のダイヤモンド砥石で平面研削し、以下の測定に供した。ホットプレス温度は1200℃から1800℃まで100℃おきに設定し、各温度について2～3個の試料を作製した。

各試料のかさ密度はアルキメデス法により求めた⁷⁾。まず、試料の乾燥重量 W を測定する。その後、蒸留水中で3時間煮沸し、水中重量 W_2 および飽水重量 W_3 を測定する。試料のかさ密度 ρ は、水の密度を ρ_0 として次式により計算される。

$$\rho = \rho_0 \cdot W / (W_3 - W_2) \quad (2.1)$$

各試料を4×3×40mmのJIS形状試験片に切断、研削し、CSF法(Controlled Surface Flaw Method)により破壊靱性を測定した^{8),9)}。ヌーブ圧子で荷重5kgfを30秒間印加、試験片中央部に半円形のクラックを導入する。万能試験機(島津製作所、Autograph IS-2000)を使用し、クラック面を張力側として3点曲げ強度 σ_r を測定する。なお、スパンは30mm、クロスヘッドスピードは0.5mm/minとした。破壊靱性 K_{IC} は、クラック半径を c として次式により求められる。

$$K_{IC} = 2.06 \sigma_r \sqrt{c / \pi} \quad (2.2)$$

各試験片のホットプレス軸に平行な面について、ビッカース硬度を測定した¹⁰⁾。800番および2000番のダイヤモンド砥石で鏡面に仕上げたのち、ビッカース硬度計(明石製作所、AVK-A)により荷重5～20kgfを30秒間印加し、各々圧痕を導入した。光学顕微鏡でその対角線長さ a を測定、荷重を P として次式によりビッカース硬度 H_v を求めた。

$$H_v = 1.8544 P / a^2 \quad (2.3)$$

ピンオンディスク法により摩擦・摩耗特性を測定した。各試験片をピン試料とし、相手ディスクにはホットプレス炭化ケイ素(密度3.17g/cm³、ビッカース硬度2600kgf/mm²)を用いた。押付荷重1kgf、摺動速度約18cm/s(摺動円直径51mm、回転数66rpm)に設定し、途中で摩擦係数およびピン試料の重量減少

を測定しながら30km程度まで摺動させた。

アブレーション摩耗特性はJ I S形状試験片のダイヤモンド砥石による研削試験により測定した。まず5分間の摺動を行ない、試験片を取りはずして摩耗痕切片寸法 x 、 y を計測し、再び元の位置に戻す。同じ過程をその後、5、10、10、20、20、20、30、30、および30分間と繰り返し、合計3時間の試験を行った。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

Al_2O_3 焼結体のかさ密度のホットプレス温度による変化を図2. 1に示した。図中の破線は理論密度であり、1200℃で24%、1300℃で6%程度の気孔率を有するが、1400℃以上のホットプレス温度ではほぼ理論密度近くまで密化している。

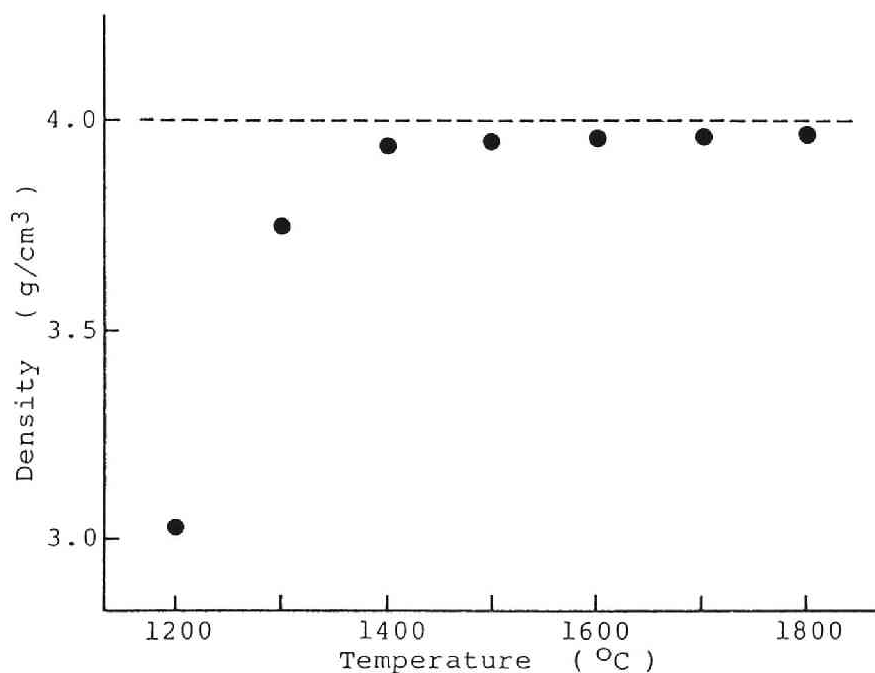


図2. 1 ホットプレス温度に対する Al_2O_3 焼結体のかさ密度、破線は理論密度を表わす

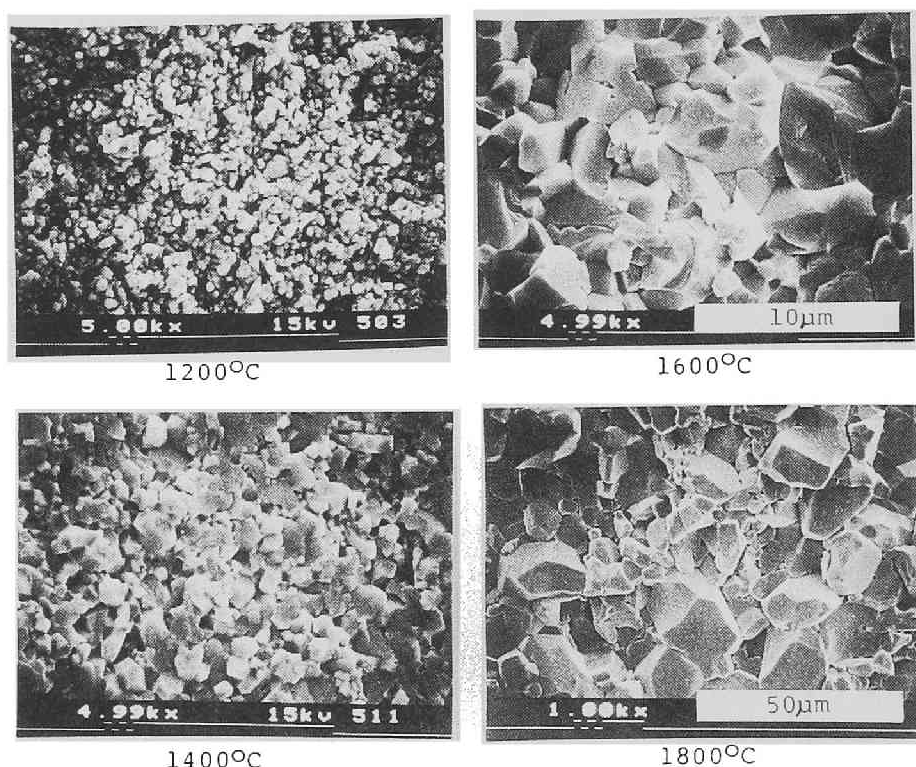


図 2 . 2 Al_2O_3 焼結体の破断面 S E M 観察

焼結体の破断面の S E M 写真の一部を図 2 . 2 に示した。かさ密度の低い 1200°C の焼結体では、原料粉末を押し固めただけの状態であるが、1300°C になると粒子が若干変形して角ばった形状となり、いくらかの粒子間結合が認められるようになってくる。1400°C 以上では、完全に焼結、ち密化したアルミナに特有な角ばった粒子組織となり、粒界破壊を示している。そして、粒子成長もホットプレス温度とともに激しくなり、1400°C では 1 ～ 2 μm である平均粒径が、1600°C では 5 ～ 10 μm となり、1800°C では 50 μm 近くまで大きく成長した粒子が観察されるようになる。

図 2 . 3 は破壊靱性 K_{IC} 、図 2 . 4 はビッカース硬度 H_v のホットプレス温度による変化である。破壊靱性は温度とともに増加し、1700°C 以上で $K_{IC} = 3 \text{ MN}/\text{m}^{3/2}$ 程度となる。一方、硬度は温度とともに急速に増加し、1400 ～ 1500°C

図 2 . 3 破壊靱性 K_{IC}
のホットプレス温度に
よる変化

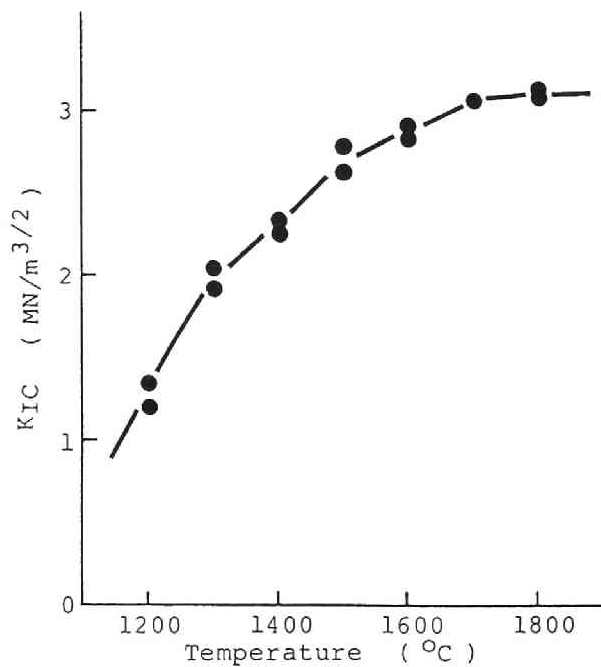
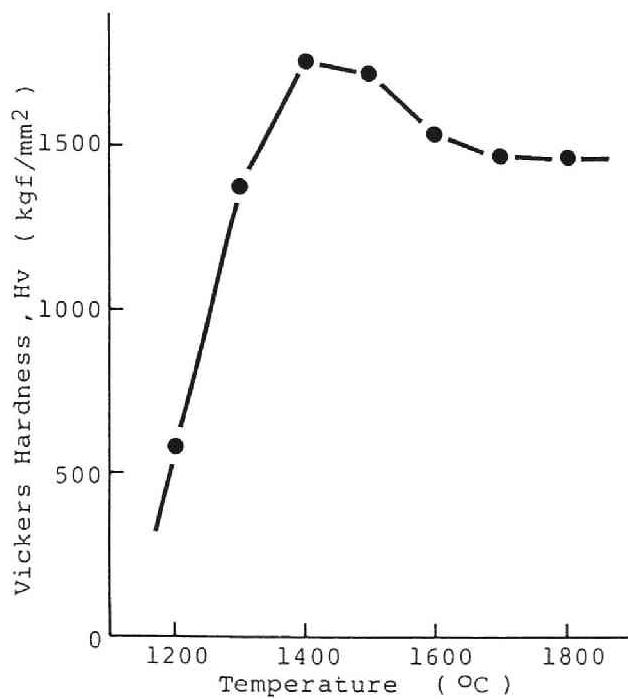


図 2 . 4 ビッカース硬
度 H_v のホットプレス
温度による変化



で最大値 $Hv = 1750 \text{ kgf/mm}^2$ を示し、それ以上では少し減少している。これは、焼結体の硬さを最も大きく支配するのは焼結体密度であり、また、完全に緻密化したアルミナ焼結体では、粒子径が小さいほど、粒界の寄与が大きくなるなどにより硬度が高くなる、と解釈できると思われる。

3.2 摺動摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法試験によって測定された、 1600°C の試料の摩擦係数および重量減少の摺動距離に対する変化が図 2. 5 である。摩擦係数の変動は少なく、その平均は $\mu = 0.22$ となる。重量減少については、摺動初期を除いてほぼ摺動距離に比例しているので、その傾きおよび試料密度から、比摩耗量が $Ws = 0.81 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{kgf} \cdot \text{mm}$ と計算される。

以上のようにして求めた、 Al_2O_3 焼結体の摩擦係数、比摩耗量のホットプレス温度による変化を図 2. 6 に示した。 1200°C では、 $\mu = 0.6$ 、 $Ws = 1.6 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{kgf}$ 程度とそれ以上の温度に比べてかなり高い。図 2. 7 に示したピン試料摺動面の SEM 写真からも理解されるように、焼結度が不十分で密度が

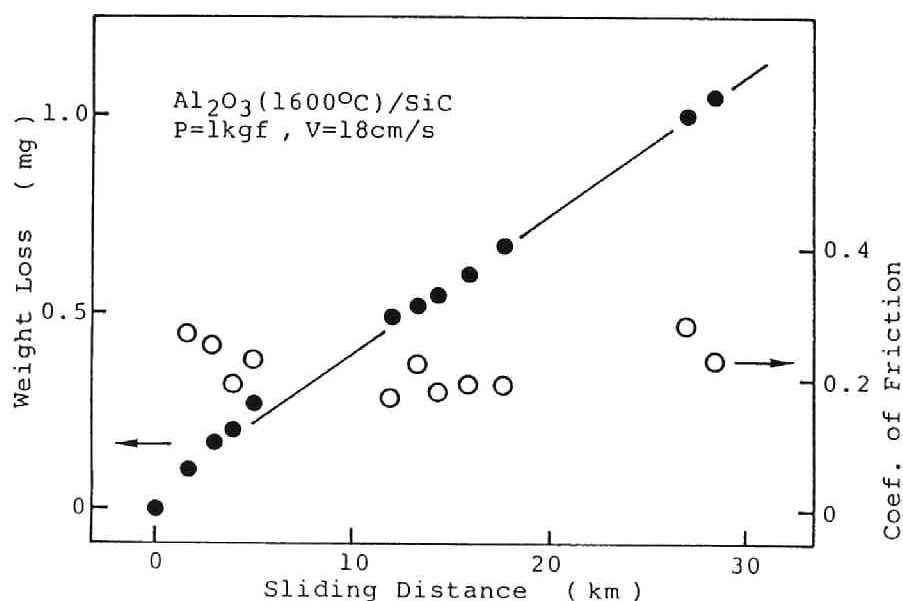


図 2. 5 摺動距離に対する摩擦係数、ピン試料の重量減少、
 $\text{Al}_2\text{O}_3 (1600^\circ\text{C}) / \text{SiC}$ 、 $P = 1 \text{ kgf}$ 、 $V = 18 \text{ cm/s}$

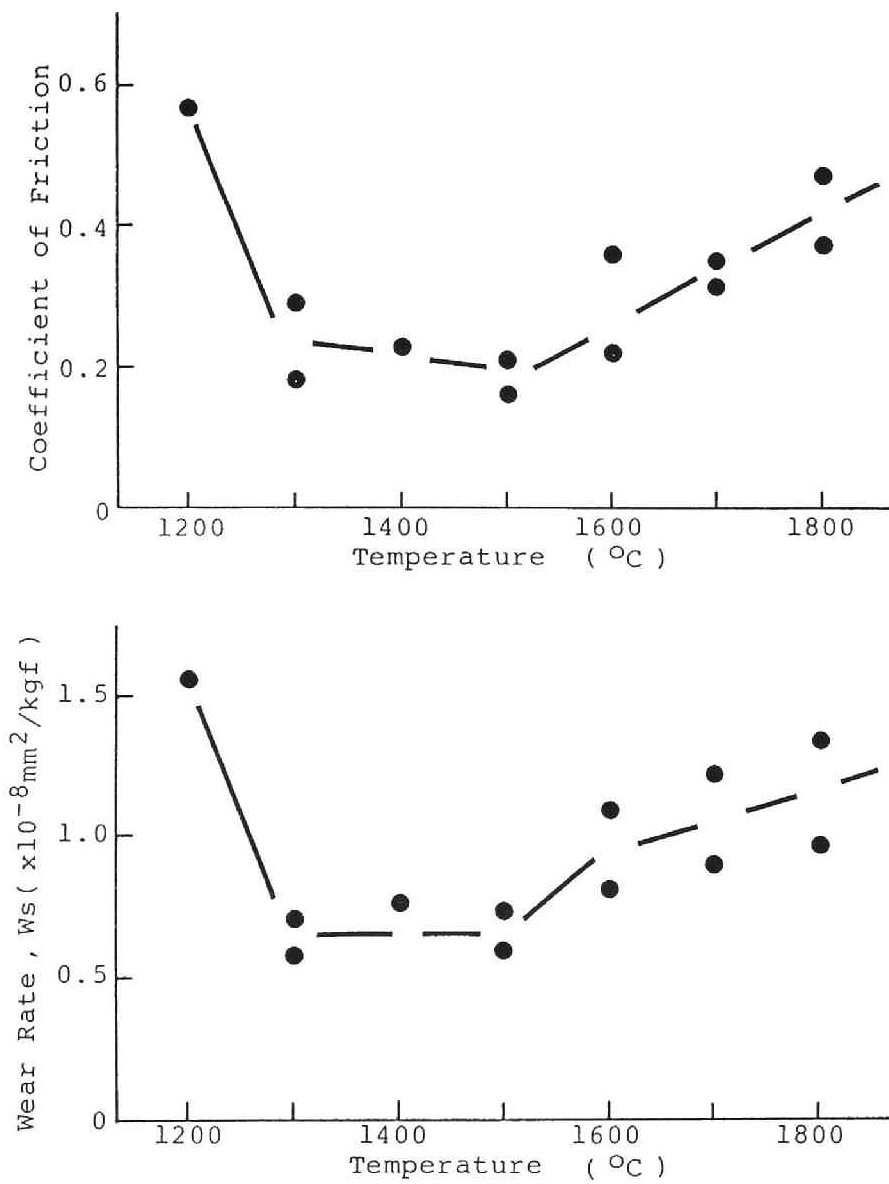


図 2. 6 摩擦係数、比摩耗量のホットプレス温度による変化

低いため、摺動によりアルミナ粒子、またはその塊りが摩耗粉として容易に次々と脱落していくのが原因と思われる。摩擦係数、比摩耗量はホットプレス温度1300～1500℃で最も低くなり、それ以上の温度では徐々に増加している。摺動試験後の摺動円は光沢をおびているが、摩耗グループはほとんど認められず、また、本試験と同様な摺動条件での炭化ケイ素の比摩耗量は非常に低いことが知られていることなどから、ディスク側の摩耗は少ないと推定される。従って、図2. 7からも分かるように、完全に焼結、ち密化したアルミナの摩耗機構は、発生したアルミナを主とする摩耗粉が摺動面に介在し、粒界破壊や塑性流動的な複雑な変形を引き起こしながらアブレーションにアルミナ表面を摩耗させていると考えられる。これが、焼結体の粒子成長、硬度の低下とともに摩擦係数、比摩耗量が増加していく原因のひとつと考えられる。

摩擦係数と比摩耗量の関係を図2. 8に示したが、当然のことながら良好な

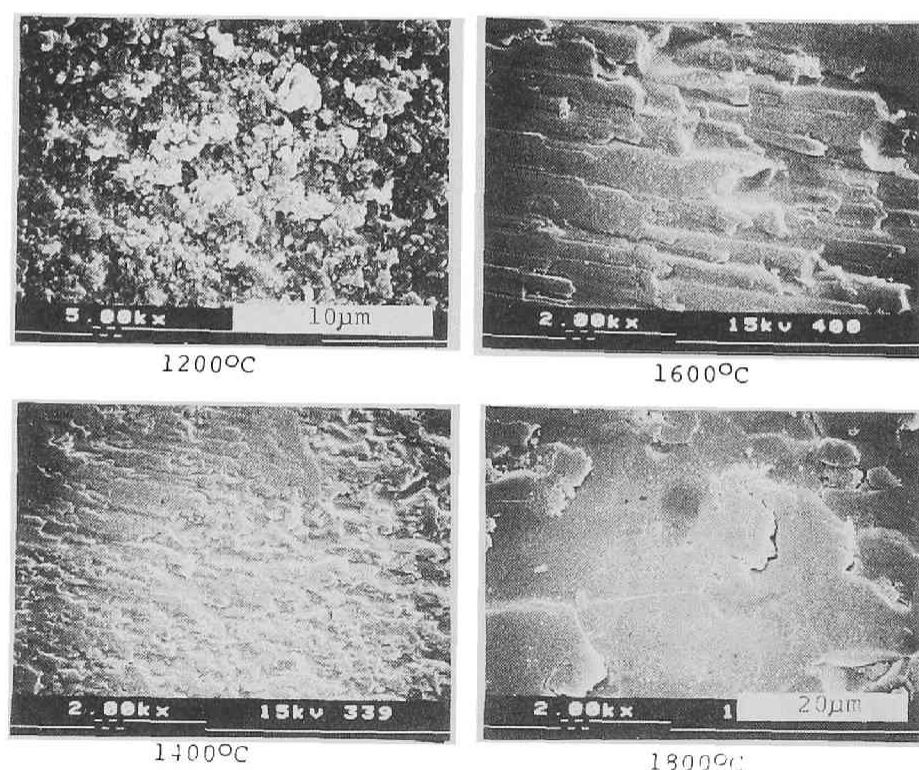


図2. 7 Al_2O_3 焼結体の摺動面の様子

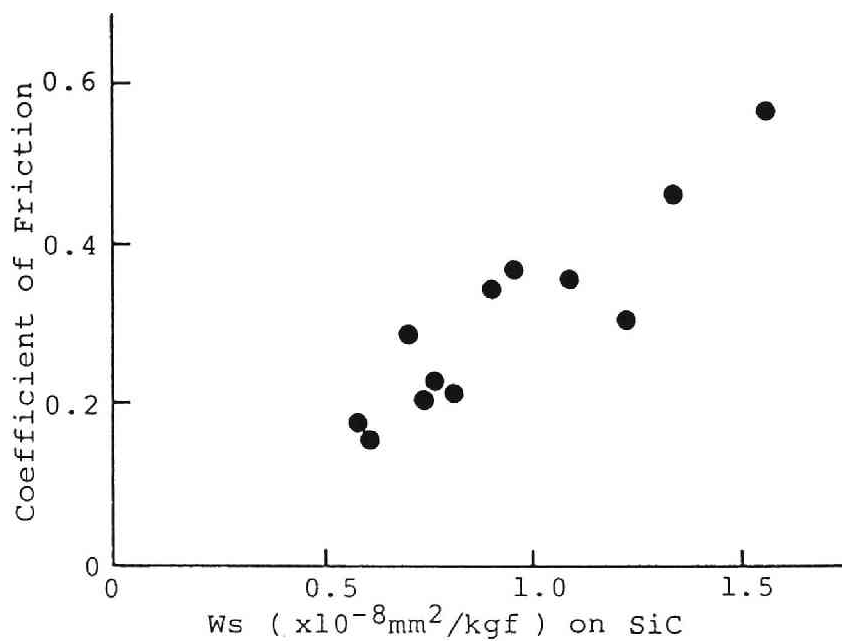


図 2. 8 摩擦係数と比摩耗量との関係

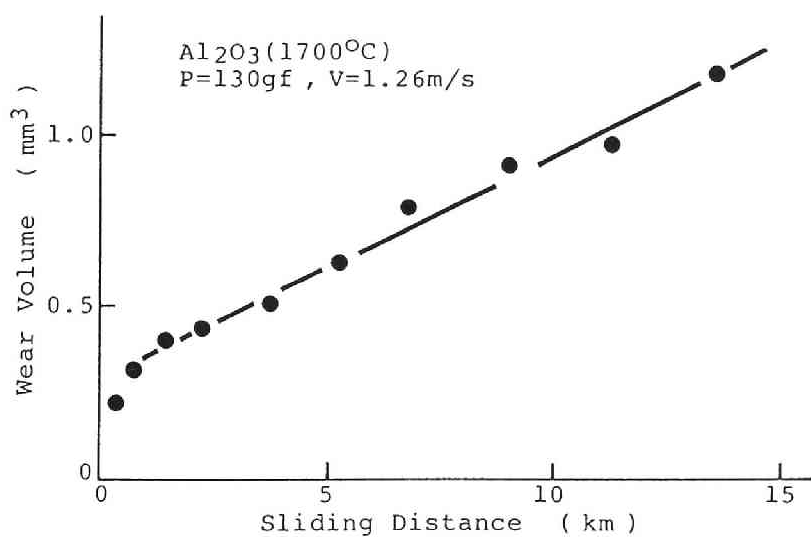


図 2. 9 摺動距離に対するアブレーション摩耗体積、
 Al_2O_3 (1700°C) / SD140、 $P = 130\text{gf}$ 、 $V = 1.26\text{m/s}$

正の相関が認められる。これは同一原料から焼結されたので、粒子径は異なってもほぼ同じ粒界構造を持つためと思われる。原料粉末や焼結添加剤が異なるアルミナ焼結体の間では、摩耗機構なども異なるためか、必ずしもこのような関係は成立しない場合がある。

3.3 アブレーション摩耗特性

図2. 9は1700℃の試料についての試験結果である。初期の部分を除けば、摺動距離と摩耗体積の間には良好な直線関係が成立している。ピンオンディスク法試験と同様に、その傾きから比摩耗量 W_s を算出した。 そのようにして求められた Al_2O_3 焼結体の 固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗特性を図2. 10に示した。比摩耗量のオーダはこちらのほうが前項の炭化ケイ素に対する摺動摩耗よりも2桁程度高いが、ホットプレス温度に対する挙動は良く一致していると言える。

そこで、両者の比摩耗量を比較したのが図2. 11であるが、やはり、摺動摩耗が大きいほど、アブレーション摩耗も大きくなるという相関が認められる。両者ともにアブレイシブな摩耗という意味では当然であるとも言えるが、摺動条件や相手材がかなり異なるにもかかわらず、良好な相関を示すのは注目すべきことである。

しかしながら、図2. 12に示すアルミナ焼結体摺動面の様子は炭化ケイ素に対する摺動とはかなり異なっ

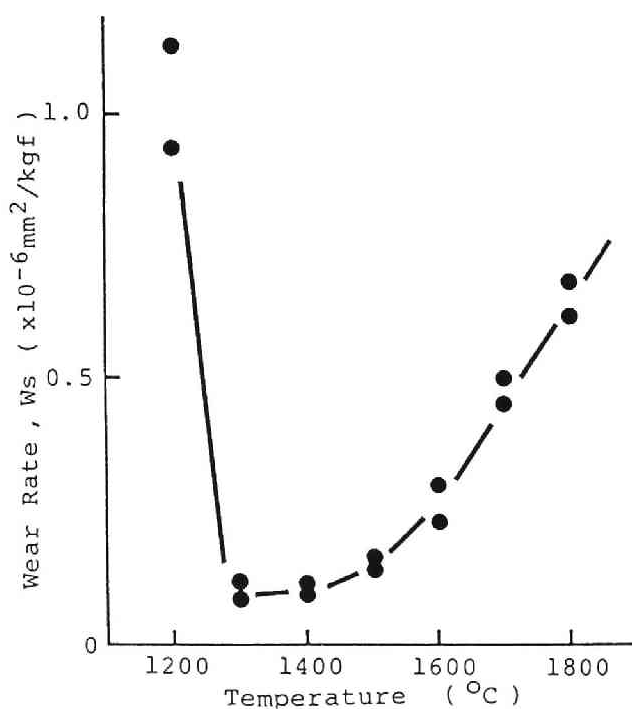


図2. 10 Al_2O_3 焼結体のアブレーション摩耗特性

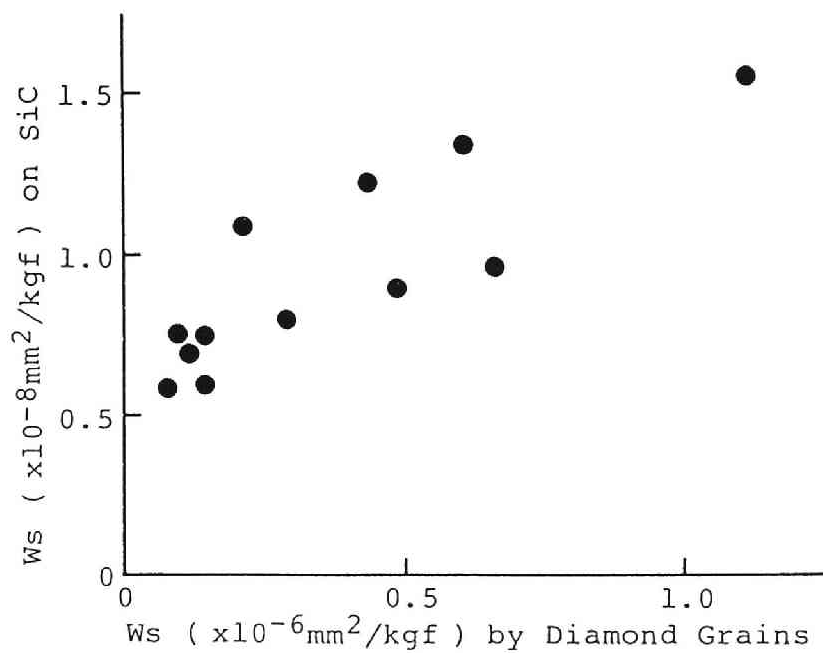


図 2. 11 アブレーション摩耗と SiC に対する摺動摩耗との関係

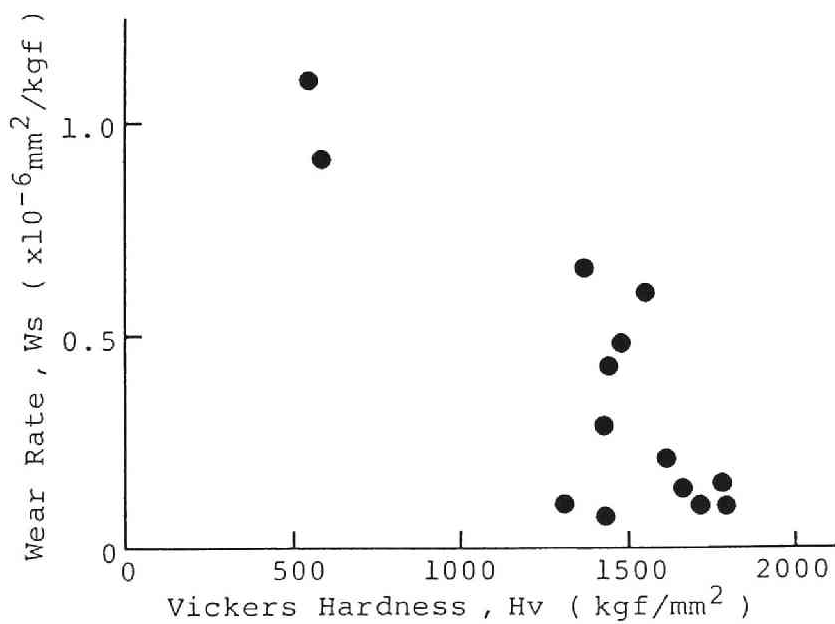


図 2. 13 ビッカース硬度とアブレーション摩耗との関係

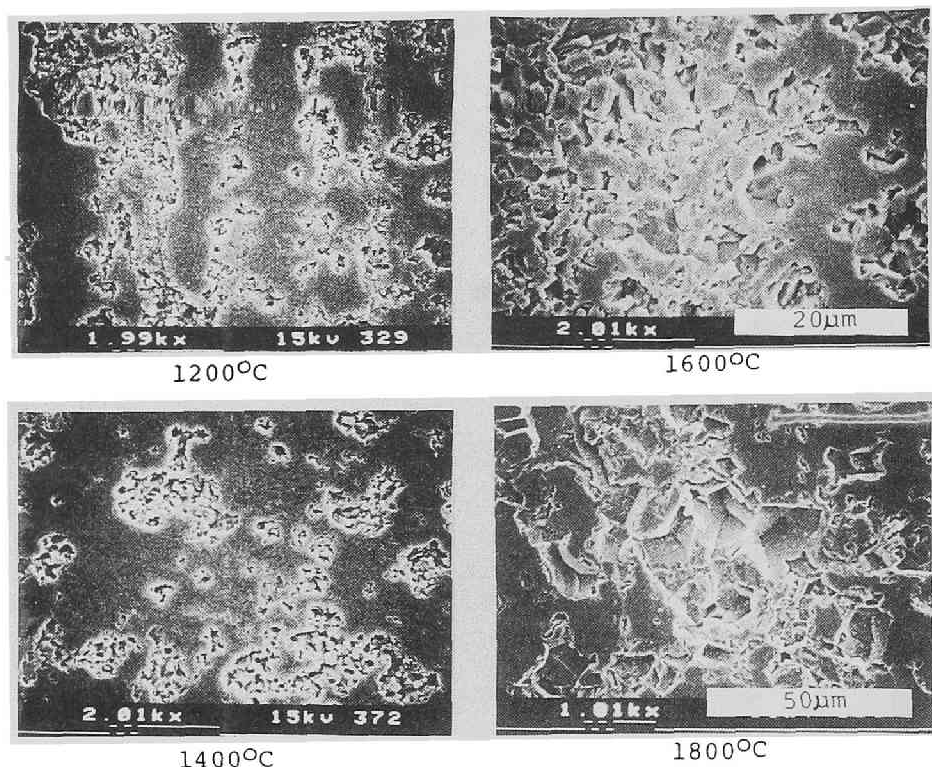


図2.12 Al_2O_3 焼結体のダイヤモンド砥粒に対する
アブレーション摩耗痕の様子

ている。アブレーション摩耗では、1500℃程度のホットプレス温度までは平坦な表面上にダイヤモンド砥粒による粒界の脆性破壊痕が観察され、その分布量は比摩耗量にほぼ比例し、1300～1400℃の焼結体が最も少なくなっている。ところが、粒子成長の激しい1600℃以上の焼結体では、ほぼ摺動面全面が脆性破壊的な状態となり、比摩耗量の急速な増加に対応していると言える。

炭化ケイ素に対する摺動面との違いの原因は、接触面圧や速度などの摺動条件の違い以外に、摺動相手が分散しているダイヤモンド砥粒と面で接触する炭化ケイ素ディスクであることの違いが大きいと思われる。水の有無による潤滑状態や応力腐食なども複雑に関係していることは当然である。

アブレーション摩耗に硬さが影響することはよく知られている^{11)・12)}。ビッカース硬度Hvとアブレーション摩耗の関係を図2.13に示したが、硬度が高いほど比摩耗量が低くなっていることは明らかである。硬度と炭化ケイ素に

対する摩耗との関係に比べて、相関がかなり明瞭であり、また、図 2. 11から分かるように、このアブレーション摩耗の変動のほうがはるかに大きい。このように、固定ダイヤモンド砥粒に対する摩耗が試料の硬さに支配されるアブレーション傾向が非常に強い摩耗機構であるのに対して、炭化ケイ素に対する摩耗は、それ以外の要因をも含む複雑な摩耗であると考えられる。

4. 結 論

ホットプレス法によりアルミナ焼結体を作製し、ピンオンディスク法による摩擦・摩耗特性、および固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗を測定した。ホットプレス温度を変化させることにより、組織、密度、破壊靱性、硬度などの焼結体特性の違いなどに関連させながら検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) Al_2O_3 焼結体はホットプレス温度1400℃で ほぼ理論密度に到達し、それ以上では、温度とともに粒子成長が著しくなる。

(2) Al_2O_3 焼結体の破壊靱性はホットプレス温度とともに上昇する。一方、ビッカース硬度は温度とともに急速に増加するが、1400～1500℃で最大となり、それ以上では少し減少する。これらは粒径変化と粒界の寄与で説明できる。

(3) ピンオンディスク法で測定された 炭化ケイ素に対する Al_2O_3 焼結体の摩擦係数、比摩耗量は、1200℃ではかなり高く、1300～1500℃で最小となり、それ以上の温度では徐々に増加していく。焼結体のち密化が十分なほど、そして粒子径が小さいほど、摩擦・摩耗は少なくなると言える。

(4) 固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗における比摩耗量は、炭化ケイ素に対するよりも2桁程度高いが、両者のホットプレス温度に対する依存性は良く一致していた。また、良く知られている、硬度が高いほどアブレーション摩耗が少なくなるという関係が明らかに認められた。

第2節 ジルコニア焼結体

1. 緒 言

従来のジルコニアに比較して、R.C.Garvie等によって発見された部分安定化ジルコニアは極めて高強度、高靱性であるので、機械構造物材料を目的として、研究、開発が活発に進められている^{13)・14)}。このジルコニア（以後、単に ZrO_2 と記す）の高強度、高靱性化は準安定な正方晶が単斜晶に応力誘起相転移することなどによるとされているが^{15)・16)}、いずれにしろ、高温になると強度は急速に劣化することが知られている¹⁷⁾。そのため、 ZrO_2 は主に常温付近で使用される材料であり、特に摺動部材や耐摩耗材料としての応用が期待されている。そのような応用に必要な摩擦・摩耗特性については、最近かなりの研究がなされているが、 ZrO_2 は新しい材料であることもあって、比較的少ないようである^{18)・19)}。

本節では ZrO_2 焼結体について、通常の摺動摩耗特性、およびアブレーション摩耗特性を調べることにした。摺動摩耗は炭化ケイ素ディスクに対する大気中でのピンオンディスク法、および軸受鋼球に対するボールオンディスク法により、また、アブレーション摩耗は固定ダイヤモンド砥粒に対する水潤滑下での研削試験により測定した。 ZrO_2 焼結体は、 Y_2O_3 を添加した微粒子粉末がすでに市販されていることもあり、同粉末をホットプレス焼結することにより作製した。ホットプレス温度を変化させることにより、組織、密度、硬度などの焼結体特性の違いなどとの関連についても検討した。

2. 実 験

相転移強化ジルコニア（ ZrO_2 ）焼結体はホットプレス法により作製した。原料粉末には東洋曹達工業製のTZ-3Yを用いた。この粉末には部分安定化のために、3 mol%のイットリア（ Y_2O_3 ）が固溶されていて、結晶子径230Åという超微細な1次粒子から構成されている。

ホットプレス法は前節と同様であるが、試料形状は40φ×8mm、粉末量は60g、圧力は200kgf/cm²、保持時間30分とした。ホットプレス温度は1200℃から

1700℃まで100℃おきに設定した。試料のかさ密度、破壊靱性、ビッカース硬度の測定も前節と同様である。結晶相の変化を調べるため、試料面のX線回折を行なった。X線源はCuK α 線、加速電圧40kV、管電流20mA、ゴニオメータの送り1°/minとした。

ピンオンディスク法による摩擦・摩耗は、相手材をホットプレス炭化ケイ素、押付荷重を1kgf、摺動速度を約18cm/s（摺動円直径46mm、回転数75rpm）として測定した。

ボールオンディスク法については、軸受用の鋼球（S U J 2）を相手材とし、ZrO₂試料はディスク側とした。荷重は10kgf、摺動速度は20cm/s（摺動円直径25mm、回転数150rpm）と一定で、試験雰囲気は大気中、常温とした。各試料について1kmまでの範囲でいくつかの摺動距離の試験を行ない、摩擦係数、比摩耗量を求めた。詳しい測定法については第6章第4節で説明する。

アブレーション摩耗特性はダイヤモンド砥石による研削試験で測定した。接触面積の変化が大きい摺動初期を除けば、摺動距離と摩耗体積の間にはほぼ直線関係が成立することを前節で確認したので、ZrO₂試料については、30分間の予備摺動の後、2時間の試験摺動を行ない、その前後で計測された摩耗体積の増加量から比摩耗量Wsを算出した。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

ZrO₂焼結体のX線回折結果の一部を図2.14に示した。ホットプレス温度1200℃では原料粉末とほぼ同じような回折チャートであり、回折角30.2°の強いt(111)などの正方晶のピーク以外に、回折角28.3°にm(11 $\bar{1}$)、31.6°にm(111)など、単斜晶のピークが認められる。これらの単斜晶のピークは1300℃になるとほとんど消滅するが、1500℃で再び現われ、ホットプレス温度とともに急速に高くなる。これらのピークの積分強度から焼結体中の単斜晶の割合を次式により計算し、図2.15に示した²⁰⁾。

$$X = \frac{I_m(111) + I_m(11\bar{1})}{I_m(111) + I_m(11\bar{1}) + I_t(111)} \quad (2.4)$$

図 2. 14 ZrO_2 焼結体
のX線回折チャート、
m:単斜晶、t:正方晶

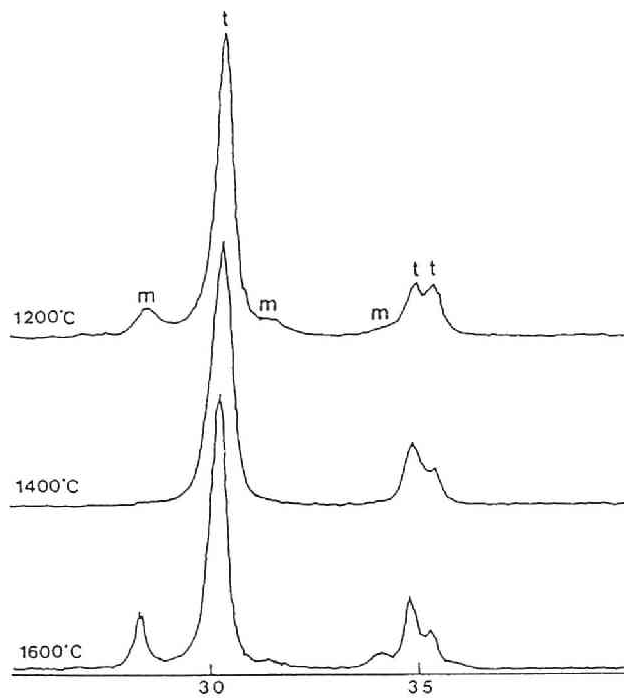
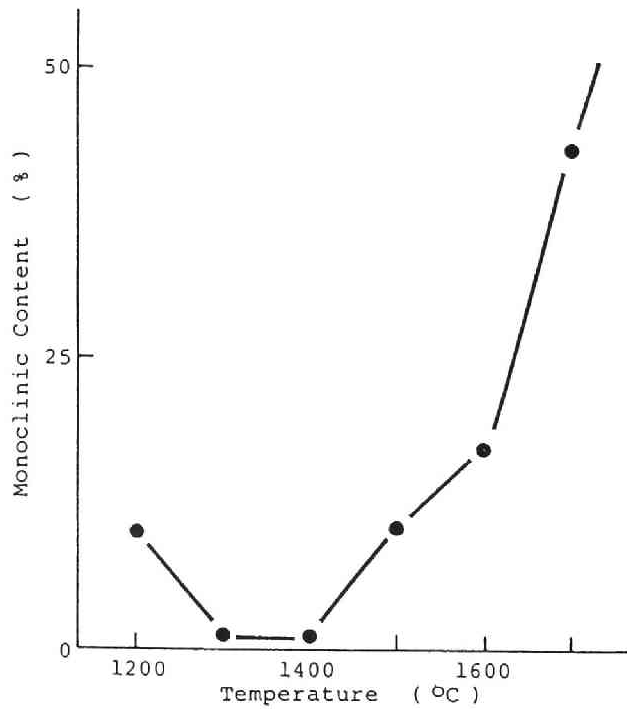


図 2. 15 ZrO_2 単斜晶
の割合のホットプレス
温度による変化



焼結体の破断面のSEM観察の結果が図2. 16である。1200℃の焼結体では、原料粉末を押し固めただけの状態であるが、1300℃になると粒子径が少し大きくなり、若干の粒子間結合が認められるようになる。ホットプレス温度が上昇するとともに、平均粒径も大きくなり、1500℃で1 μm 程度、1700℃では数 μm まで成長している。同時に粒子の形状が角ばってきて、焼結度が進んでいる様子も理解される。ところで、1600℃ではいくらかの、そして1700℃になると多くの粒界クラックが認められる。ジルコニアの準安定な正方晶は結晶粒子があるサイズ以下でなければ存在できないので、結晶粒径が大きくなるとともに単斜晶に相転移し、同時に体積膨張を起こすことが知られている¹⁶⁾。図2. 15に示す単斜晶の増加は、ホットプレス温度の上昇に伴う粒成長による相転移であり、またその体積膨張が粒界クラックを引き起こしていると考えられる。

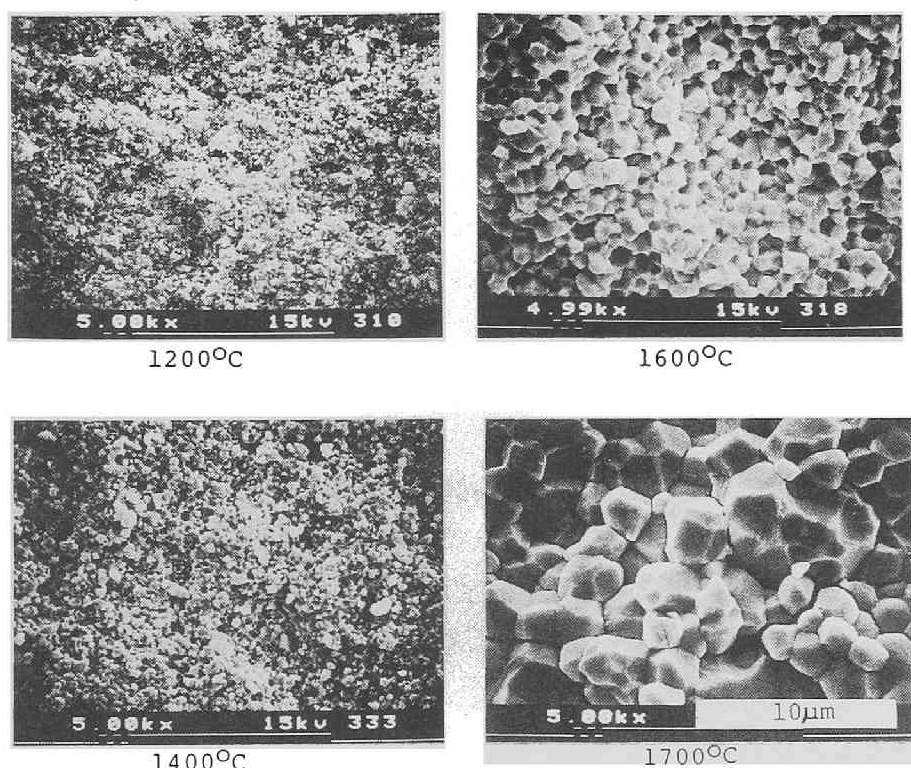


図2. 16 ZrO_2 焼結体の破断面SEM観察

次に、 ZrO_2 焼結体のかさ密度の変化を図2.17に示した。図中の破線は正方晶ジルコニアのX線密度であって、それに対する相対密度は1200°Cでは0.8程度であるが、それ以上のホットプレス温度では0.95以上まで密度が進行している。なお、1700°Cで少し密度が低下しているのは、前記の相転移、クラックの影響と思われる。

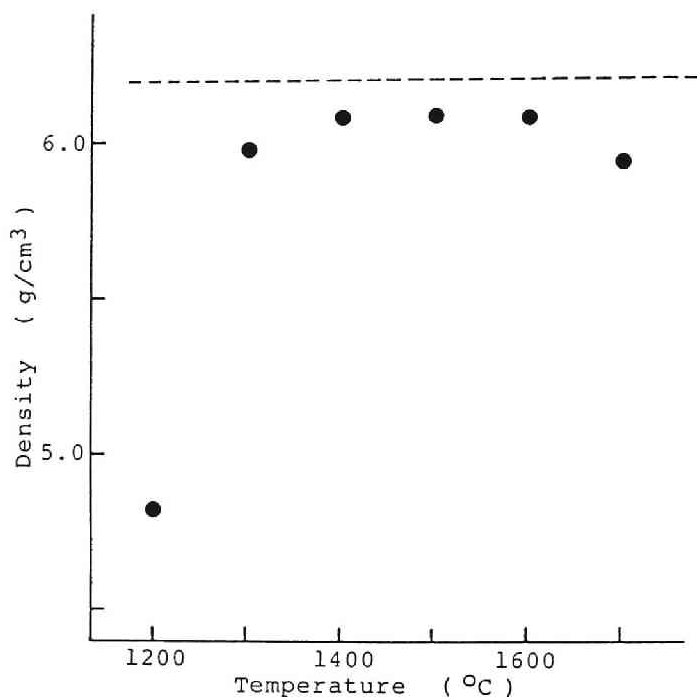


図2.17 ZrO_2 焼結体のかさ密度、
破線は理論密度である

1700°Cの焼結体はマクロにも多数のクラックが生じていて、破損することが多かったため、以下の測定からは除外した。

摩擦・摩耗に関係する機械的特性として、図2.18にビッカース硬度 H_v の、また、図2.19に破壊靱性 K_{IC} のホットプレス温度による変化を示した。相対密度の低い1200°Cの焼結体では、硬度も $H_v = 500 \text{ kgf/mm}^2$ 程度と非常に低いが、それ以上の温度では $H_v = 1300 \sim 1400 \text{ kgf/mm}^2$ となり、相対密度にほぼ対応した挙動を示している。一方、破壊靱性は1200°Cの $K_{IC} = 1.6 \text{ MN/m}^{3/2}$ から1500°Cの $K_{IC} = 8 \text{ MN/m}^{3/2}$ までホットプレス温度とともに急速に増加し、1600°Cでは逆に少し減少している。この減少は、急速な単斜晶の増加によって応力誘起変態による強化機構が働かなくなる、あるいは、それに伴う微小なクラックの影響であると思われる。

図 2. 18 ビッカース硬
度Hv のホットプレス
温度による変化

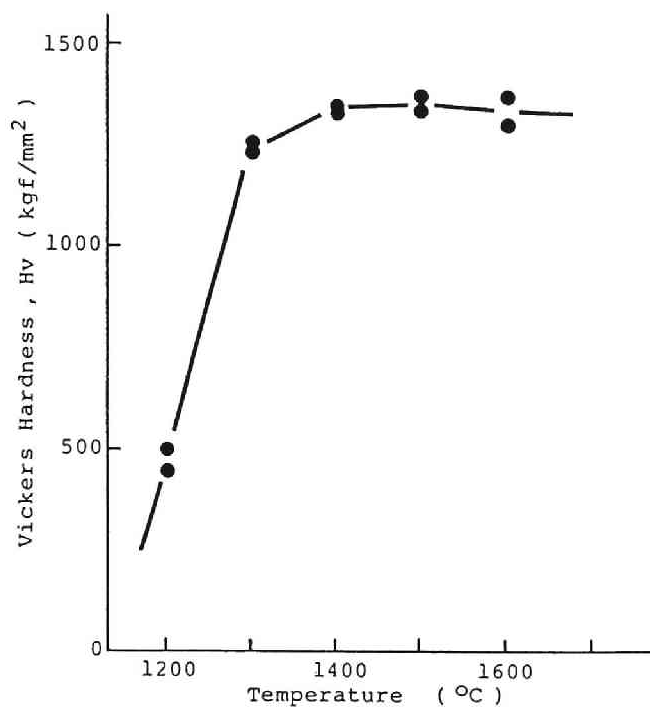
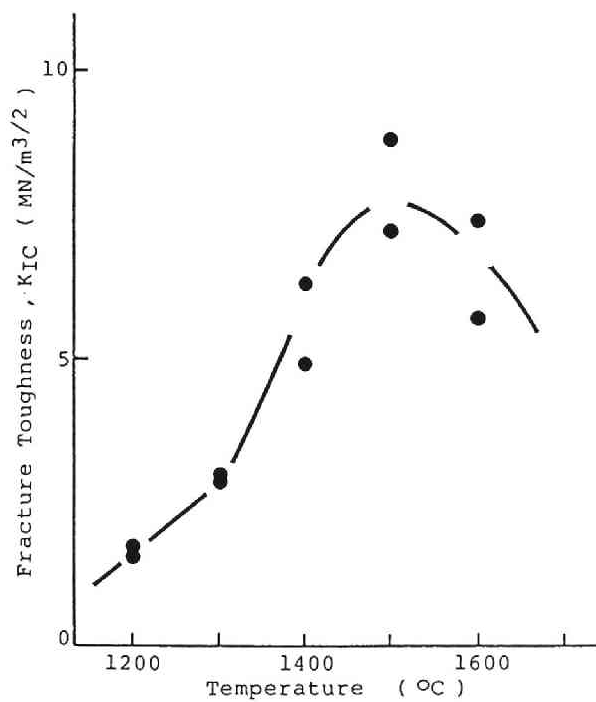


図 2. 19 破壊靱性 K_{IC}
のホットプレス温度に
よる変化



3.2 ピンオンディスク法

ピンオンディスク法で測定された、炭化ケイ素に対する ZrO_2 焼結体の摩擦係数、比摩耗量のホットプレス温度による変化を図2、20に示した。相対密度が低い1200℃の焼結体の比摩耗量は、 $Ws = 2 \times 10^{-9} mm^2/kgf$ 程度とそれ以上の温度に比べてかなり高い値を示している。ピン試料摺動面のSEM観察の結果が図2、21であるが、1200℃の焼結体では多数の凹凸やクラックが認められる。たぶん、焼結度が不十分なため、摺動による繰り返し応力により、容易にクラックが発生し、 ZrO_2 粒子の塊りが摩耗粉として次々と脱落していくのが原因と思われる。1300℃以上での焼結体の比摩耗量は、 $Ws = 2 \times 10^{-9} mm^2/kgf$ 以下と約1桁低くなり、優れた耐摩耗性を示していて、ホットプレス温度に対しては若干低下しているようにみえる。しかし、このあたりの比摩耗量の値が本試験機の測定限界に近いので、詳しい検討には他の測定法で確認する必要がある

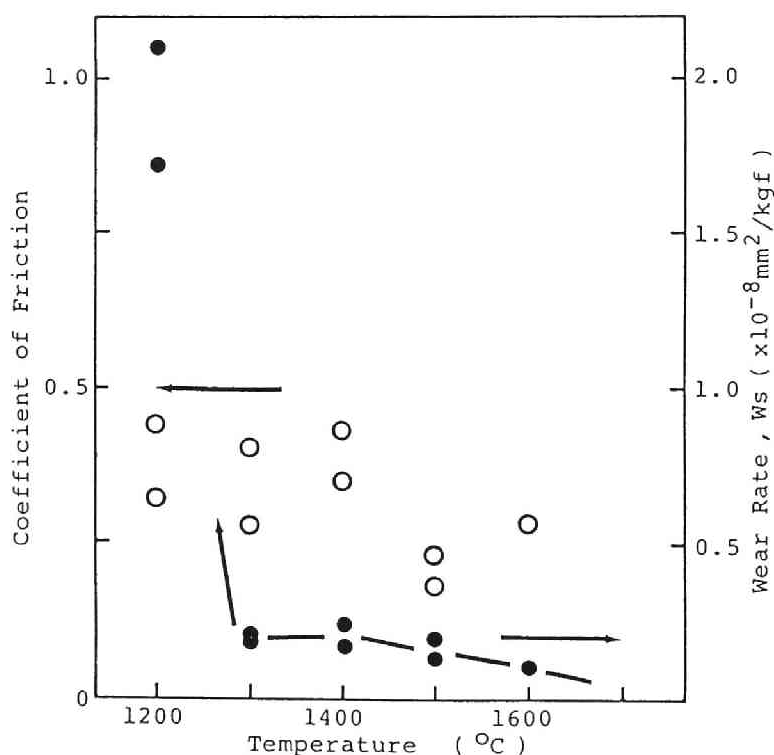


図2.20 ピンオンディスク法による摩擦係数、比摩耗量

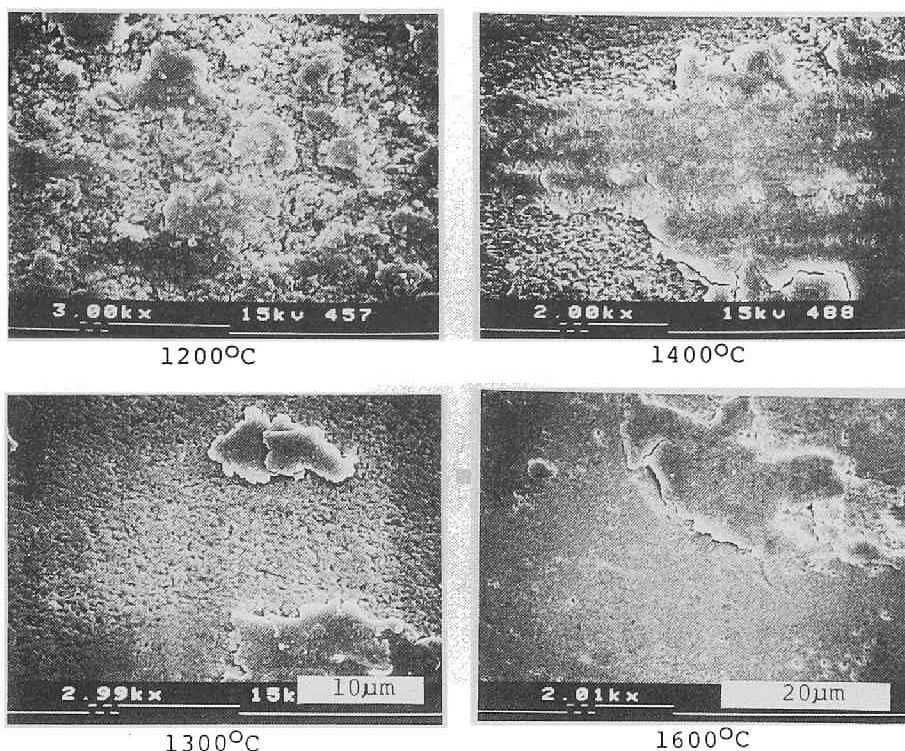


図 2 . 21 ZrO_2 焼結体の摺動面の様子

と思われる。

これらの焼結体の摺動面は図 2 . 21からも分かるように、比較的平坦な表面と、その上に摩耗粉が押し潰されたような付着物から成っている。微細な結晶粒子よりなるジルコニア多結晶体は高温で超塑性変形を示すことが知られている²¹⁾。いずれにしろ、ジルコニアは比較的摩擦発熱により塑性変形しやすいようであり、それがこのような付着物の原因のひとつであると考えられる。そして、その付着物が一種の固体潤滑性を発揮することなどが原因となつて、 ZrO_2 焼結体の摩耗量が同じ酸化物であるアルミナ焼結体などに比べて少なくなっているのではないかと推定される。なお、摩擦係数はかなりばらつきが大きい、傾向としてはホットプレス温度とともに若干低下しているようである。

以上のように、 ZrO_2 焼結体の比摩耗量を支配しているのは、焼結体密度、

図 2. 22 鋼球(●)
および ZrO_2 (○)
の比摩耗量

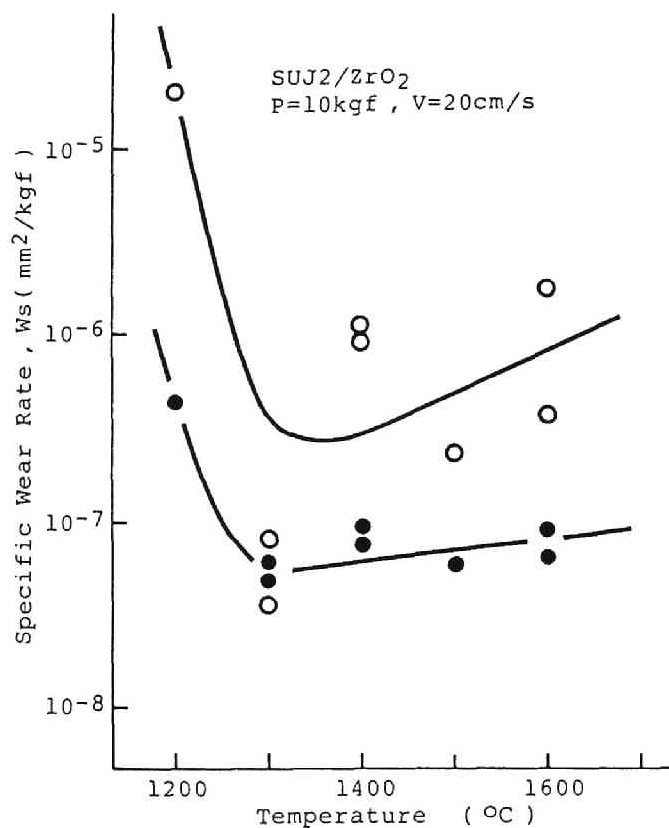
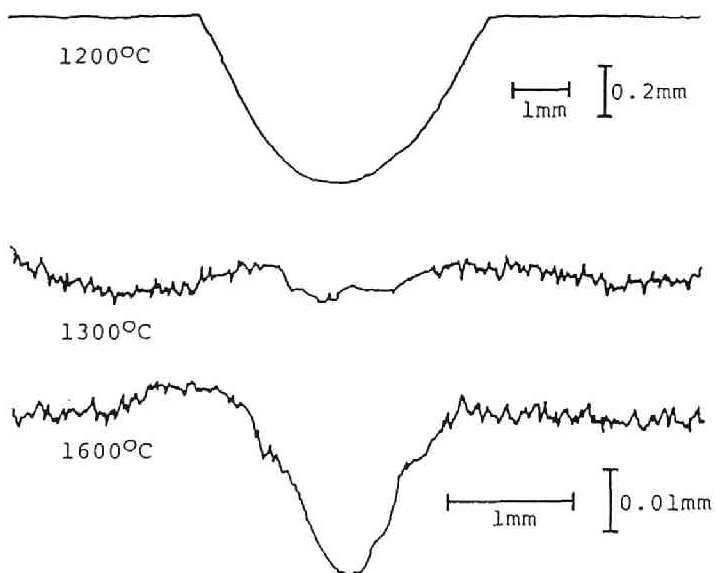


図 2. 23 摺動円
断面の形状



あるいは それと直接的に関係しているビッカース硬度 H_v のようであり、破壊靱性 K_{IC} や粒子径、相転移量などとの関係は確認できなかった。

3.3 ボールオンディスク法

ボールオンディスク法による試験結果を図2.22に示した。鋼球（S U J 2）の摩耗量は生じた摩耗痕直径 d から式（1.15）により計算し、また ZrO_2 ディスク試料の摩耗量は図2.23に示したような摺動円断面の形状から測定し、それぞれ比摩耗量を求めたものである。鋼球の摩耗に比べて、 ZrO_2 焼結体の摩耗は約1桁ほど高く、かつばらつきも大きい。両者はほぼ比例していてホットプレス温度に対する傾向は一致している。1200℃の焼結体では非常に激しい摩耗を示し、また摩擦係数も $\mu = 0.8$ と高い値であった。ち密化が十分進んでいない焼結体では粒子間の結合が弱いので、セラミックス側が容易に破壊され、発生する摩耗粉が摺動面に介在して鋼球面をアブレーションに摩耗させるのが、高い比摩耗量の原因と考えられる。従って、ほぼち密化している1300℃での焼結体の摩耗はずっと少なくなり、同時に摩擦係数も $\mu = 0.6$ 程度まで低下している。それ以上の温度では摩耗はいくらか上昇傾向にあり、摩擦係数はほとんど一定であった。このような挙動は前項のピンオンディスク法の結果とは少し異なっているが、前節のアルミナと同様に、粒子成長の影響が表われているのかもしれない。

3.4 アブレーション摩耗

ZrO_2 焼結体の固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗特性を水潤滑下で測定した結果を図2.24に示した。アルミナ焼結体のときと同様に、比摩耗量は炭化ケイ素に対する摺動摩耗よりも約2桁ほど高い値を示している。この原因としては、鋭いダイヤモンド砥粒と平坦な炭化ケイ素表面の違いがやはり大きいように思われる。焼結が進んでいない1200℃の焼結体の比摩耗量が高く、十分にち密化した1300～1400℃で最小となり、それ以上のホットプレス温度ではいくらか上昇している。ホットプレス温度に対するこのような挙動はアルミナ焼結体とほぼ同様であり、ダイヤモンド砥粒によるアブレーション摩耗を支配する最大の要因はち密化度あるいは焼結度であり、その次には、粒子

成長あるいはそれに伴う正方晶→単斜晶の相転移が関係していると考えられる。ダイヤモンド砥石により一定の切り込み量で研削し、その研削抵抗を測定する実験からも、ジルコニアでは単斜晶の割合が多いほど研削抵抗が低い、逆に言えば摩耗しやすいという、本実験と同様な結論が得られている²²⁾。

ZrO₂焼結体の摩耗面のSEM写真の一部を図2.25に示した。いずれも、ポリッシュされたように平坦な表面上にダイヤモンド砥粒による引っ

掻きの線や脆性破壊痕が認められる。1200℃の焼結体でははっきりしないが、それ以上のホットプレス温度ではすべて粒界破壊であり、粒子径が大きいほど、破壊痕も大きくかつ多量になっていて、図2.24の比摩耗量の傾向とは一致しているようである。しかしながら、このような破壊は当然、焼結体のビッカース硬度や破壊靱性に支配されると思われるが、それらとの関係はあまり認められなかった。

アブレーション摩耗とボールオンディスク法による摺動摩耗のホットプレス温度に対する挙動はよく一致し、ピンオンディスク法も測定精度を考慮すればかなり一致していると言える。試験法、試験条件がかなり異なるにもかかわらず、ZrO₂という材質に共通する何等かの摩耗機構があるのかもしれない。

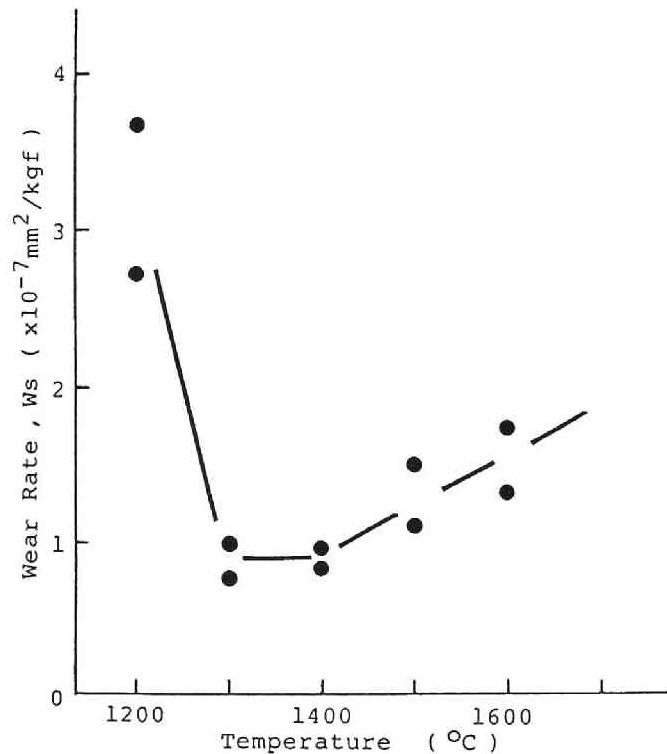


図2.24 ZrO₂焼結体のアブレーション摩耗特性

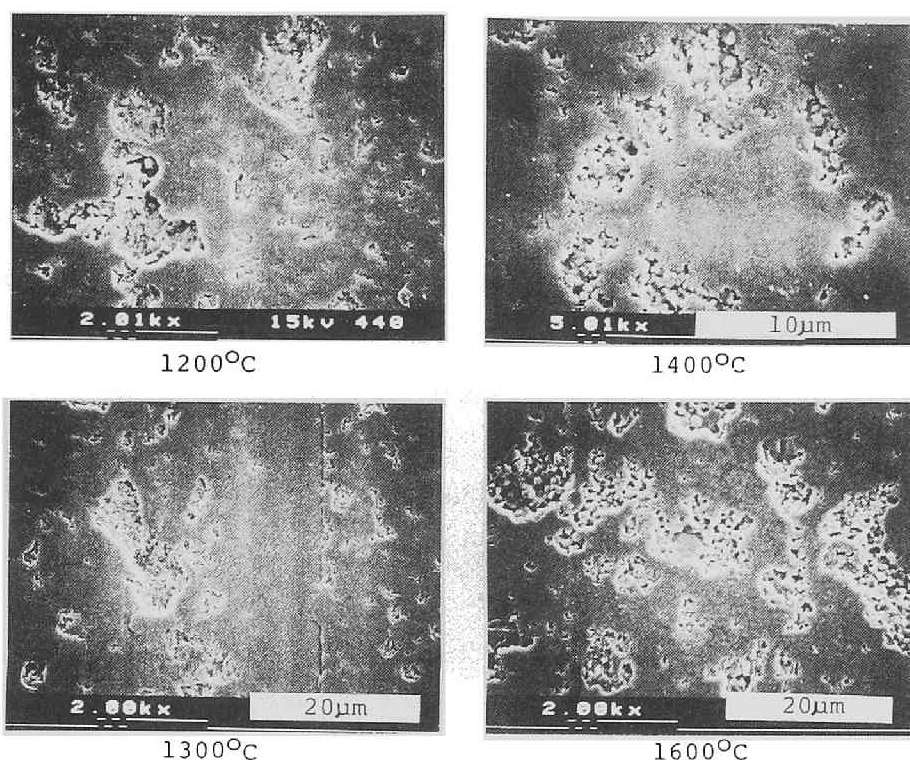


図 2. 25 ZrO_2 焼結体のダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗痕の様子

4. 結 論

ホットプレス法により ZrO_2 焼結体を作製し、ピンオンディスク法、ボールオンディスク法による摺動摩耗、および固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗を測定した。ホットプレス温度を変化させることにより、組織、密度、硬度などの焼結体特性の違いなどとの関連についても検討した結果、以下のような結論を得た。

(1) 1200°Cでの焼結体は原料粉末を押し固めただけの状態であるが、1300°C以上の温度ではほぼ完全に密化し、焼結体の平均粒径は温度とともに増大する。X線回折によると、1300～1400°Cではほとんど正方晶のみであるが、それ以上の温度では単斜晶の割合が急速に増加する。

(2) ZrO_2 焼結体のビッカース硬度は相対密度に対応して増加し、また、破壊靱性は 1500°C にピークを示した。

(3) ピンオンディスク法で測定された炭化ケイ素に対する ZrO_2 焼結体の比摩耗量は、 1200°C ではかなり高く、それ以上のホットプレス温度では 1 桁ほど低下し、優れた耐摩耗性を示すと言える。

(4) ボールオンディスク法による鋼球と ZrO_2 焼結体との摺動では、両者とも摩耗が 1200°C では高く、 1300°C で最小、それ以上のホットプレス温度ではいくらか上昇した。

(5) 固定ダイヤモンド砥粒に対するアブレーション摩耗の比摩耗量も、ホットプレス温度に対してボールオンディスク法と同様な傾向を示した。

(6) 以上から、 ZrO_2 焼結体の摩耗もアルミナと同様、ち密化度と粒子成長の影響が大きいものと思われる。

[第2章 参考文献]

- 1) B.J.Hockey, S.M.Wiederhorn and H.Johnson, " Fracture Mechanics of Ceramics, vol.3" , (1978) P.379
- 2) J.E.Ritter, L.Rosenfeld and K.Jakus, Wear, 111, 335 (1986)
- 3) M.V.Swain, Wear, 35, 185 (1975)
- 4) N.Wallbridge, D.Dowson and E.W.Roberts, " Wear of Materials" , (1983) P.202
- 5) 金石三, 加藤康司, 堀切川一男, 潤滑, 31, 329 (1986)
- 6) 速水諒三, 岩佐美喜男, 木下実, 窯業協会誌, 86, 352 (1978)
- 7) 日本工業規格, JIS R2205, 日本規格協会 (1974)
- 8) J.J.Petrovic, L.A.Jacobson, P.K.Talty and A.K.Vasudevan, J.Am.Ceram.Soc., 58, 113 (1975)
- 9) 宮田昇, " セラミックスの力学的特性評価" , 日刊工業新聞社 (1986) P.63
- 10) 岩佐美喜男, 溶射技術, 6, 1 (1985)
- 11) B.R.Lawn, Wear, 33, 369 (1975)
- 12) 榎本祐嗣, 潤滑, 31, 855 (1986)
- 13) R.C.Garvie, R.H.Hannink and R.T.Pascoe, Nature, 258, 703 (1975)
- 14) 津久間孝次, 窪田吉孝, 延谷宏治, 窯業協会誌, 92, 233 (1984)
- 15) A.G.Evans and A.H.Heuer, J.Am.Ceram.Soc., 63, 241 (1980)
- 16) F.F.Lange, J.Mater.Sci., 17, 225 (1982)
- 17) K.Tsukuma, K.Ueda, K.Matsushita and M.Shimada, J.Am.Ceram.Soc., 68, C56 (1985)
- 18) R.H.J.Hannink, M.J.Murray and M.Marmach, " Wear of Materials" , (1983) P.181
- 19) T.A.Libsch, P.C.Becker and S.K.Rhee, Wear, 110, 263 (1986)
- 20) R.C.Garvie and P.S.Nicholson, J.Am.Ceram.Soc., 55, 303 (1972)
- 21) 若井史博, 阪口修司, 加藤英純, 窯業協会誌, 94, 721 (1986)
- 22) 近藤祥人, 黒島泰幸, 佃昭, 岡田昭次郎, 材料試験技術, 32, 183 (1987)

第3章 窒化ケイ素セラミックスの摩耗

構造用非酸化物セラミックスのなかでも、最も研究開発が進んでいるのが窒化ケイ素である。本章では窒化ケイ素セラミックスについて、試験法による摩耗の相違、およびホットプレス焼結における焼結時間、助剤量が摩耗に及ぼす影響などの検討を行なった。

第1節 各種試験法による比較

1. 緒言

代表的な非酸化物セラミックスである窒化ケイ素 (Si_3N_4) は軸受^{1)~3)}、その他の摺動部材^{4)・5)}としての実用化が進みつつある。しかしながら、 Si_3N_4 の基礎的な摺動特性に関する測定例はまだ少なく、摩耗機構についても不明な点が多いので、今後の幅広い研究が望まれている⁶⁾。本節では、 Si_3N_4 焼結体の同一材質間の摺動摩耗に限定して、接触形態の異なる試験法による測定、およびその結果の相互比較を行なう。 Si_3N_4 焼結体はホットプレス法により作製したが、3種の異なる焼結助剤を使用し、その差異が摩耗特性に与える効果を中心に検討した。

金属材料の摩擦・摩耗については、実用上の必要もあって古くから活発な研究が行なわれていて、多種多様な摺動試験機が開発、使用されてきた^{7)・8)}。ここではホットプレス法で容易に得ることができる試料が平板、円板あるいはリング状であることを考慮し、そのなかから次の代表的な3種の試験法を選び、 Si_3N_4 焼結体への適用を試みた。

(1) アムスラー式 : 一定荷重下で2個のリングの円周面を接触、回転させる。摩耗量は重量減少より求める。

(2) サバン式 : 一定荷重下でリングの円周面と平板を接触させ、リングを回転させる。平板上に残る摩耗痕の形状から摩耗量を求める。

(3) ピンオンディスク法 : 回転する円板の平面に細いピン状試料を押し付ける。ロードセルなどで摩擦力を測定し、摩耗量はピンの重量減少より求める。。

2. 実 験

ホットプレス法により緻密な Si_3N_4 焼結体を得るためには 焼結助剤が必要である⁹⁾。代表的な助剤には、 MgO ¹⁰⁾、 Y_2O_3 ¹¹⁾、 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ 系¹²⁾などがあるが、ここでは 5 wt% MgO (5 MgO)、5 mol% Y_2O_3 + 5 mol% Al_2O_3 (5 Y 5 A)、およびその Al_2O_3 を希土類 La_2O_3 で置き換えた5 mol% Y_2O_3 + 5 mol% La_2O_3 (5 Y 5 L)¹³⁾の3種を用いることとした。

Si_3N_4 粉末 (H.C.Starck社、LC-10) に各助剤を相当量添加し、エタノール中でアルミナボールミル混合を約24時間行なった。その粉末を所定量黒鉛型に充てんし、300kgf/cm²の圧力を加え、高周波誘導により1800℃まで加熱した。1800℃で60分間保持したのち、自然放冷させた。試料形状はおおよそ、20×40×8mmの平板、40φ×8mmの円板および16φ×30φ×5または8mmのリングであり、各々数個ずつ作製した。試料の各面は平面研削盤および円筒研削盤を使用して200番のダイヤモンド砥石により研削し、以下の物性測定、摺動試験に供した。

各試料のかさ密度は蒸留水中でのアルキメデス法により測定した。20×40×8mmの試料についてシングアランド法で5MHzの超音波音速を測定し、ヤング率およびポアソン比を求めた。その試料を4×3×40mmのJIS形状試験片に切断し、CSF法により破壊靱性 K_{Ic} を測定した。ビッカース硬度Hvは荷重5kgfを30秒間印加して測定し、またX線回折により結晶相を同定した。

アムスラー式試験では、2個のリング状試料 (16φ×30φ×8mm) の円周面を正確に接触させ、滑り率20%で約10万回転させた。2個の試料の重量減少を測定し、荷重と滑り距離 (回転距離×0.2) で除し、比摩耗量 W_s を算出した。試験スケジュールとしては、(1) 荷重を30kgfと固定し、回転速度を段階的に増加していく、および(2) 回転速度を0.5m/sとし、荷重を増していく、という2種類の測定を行ない、その途中では摺動面の再研削は行なわなかった。高速度あるいは高荷重になると試料の端部にチッピングが多数発生するようになるので、その時点で測定を中止した。

サバン式試験では、リング状試料 (16φ×30φ×5mm) と平板 (20×40×8mm) を荷重6kgfで約200m摺動させた。摩耗体積は平板上の摩耗痕幅dから式

(1.14)で求めた。一部の実験では平板およびリング試料の重量減少をも同時に測定し、摩耗体積との関係を調べた。摺動速度は0.06~4.5m/sの範囲で段階的に増加させ、その途中でのリングの再研削はせず、平板試料は常に新しい部分を使用した。

ピンオンディスク法では、回転する円板試料(40φ×8mm)の中心より約15mmの点に荷重1kgfでピン状試験片(4×3×20mm)を押し付けた。適当な時間間隔でピンの重さを測定し、摺動距離と重量減少の間に直線関係が成立することを確認したのち、その傾きより比摩耗量Wsを求めた。摺動速度は3~20cm/sの範囲で変化させた。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

ホットプレス法により作製された各焼結体のかさ密度 ρ 、ヤング率E、ビッカース硬度Hvおよび破壊靱性 K_{IC} を表3.1に示した。かさ密度は試料形状には関係なく助剤の種類によってほぼ一定値であり、いずれも相対密度0.98以上に達していた。ヤング率については5Y5Lが若干低く、他は300GPa程度であり、ポアソン比はいずれも約0.3であった。ビッカース硬度は5Y5L、5MgO、5Y5Aの順で、破壊靱性は5MgO、5Y5A、5Y5Lの順で低下しているが、その差はあまり大きくない。たぶん、助剤の違いによる粒界相の量、性質の差異が微妙に影響していると思われる。各焼結体の破断面のSEM

表3.1 焼結助剤の異なるSi₃N₄焼結体の諸特性

焼結助剤	かさ密度 (g/cm ³)	ヤング率 (GPa)	硬 度 (kgf/mm ²)	破壊靱性 (MN/m ^{3/2})
5MgO	3.17	292	1500	5.87
5Y5A	3.26	299	1420	5.29
5Y5L	3.41	275	1560	4.98

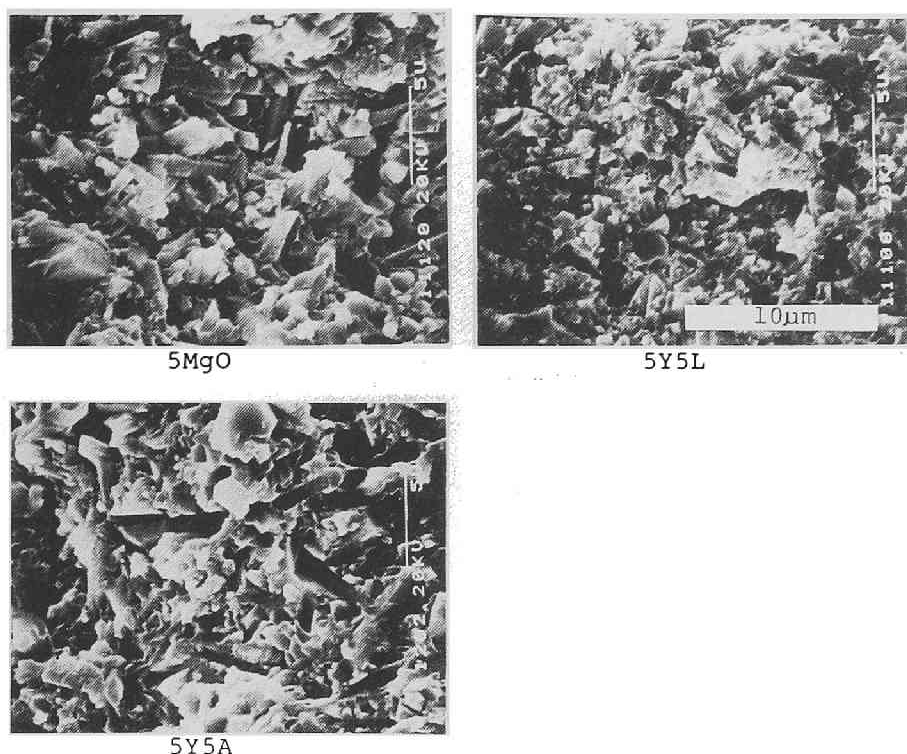


図3. 1 焼結体破断面のSEM観察

写真を図3. 1に示した。5MgOと5Y5Aはかなり粒子が大きく、針状粒子も多数観察されるのに対し、5Y5Lでは平均粒径が小さく、針状粒子の発生も少ない。X線回折によれば、5MgO、5Y5Aではほぼ100%β相化しているのに比べて、5Y5Lではα相が20%程度残存している。5Y5Lではホットプレスにおける液相を通しての溶解、析出機構によるα→β相転移が遅く、従って粒子成長も少ないのではないかと考えられる。

3.2 アムスラー式摩耗試験

5MgOに対する測定結果を図3. 2に示した。荷重 $P = 30\text{kgf}$ で回転速度を増加させた場合、および回転速度 $V = 0.5\text{m/s}$ で荷重を増加させた場合を同時に示したが、図3. 2のように横軸を両者の荷重と回転速度の積($P \cdot V$)が一致するように選ぶとほぼ同一の曲線になるようである。このような比摩耗量の

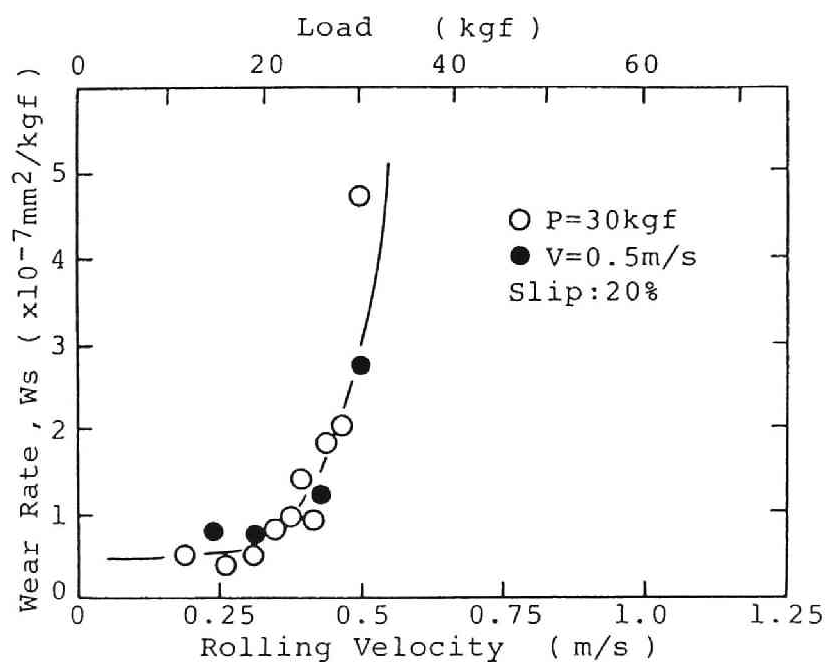


図 3. 2 アムスラー式試験における、5 MgO の比摩耗量の回転速度、荷重による変化

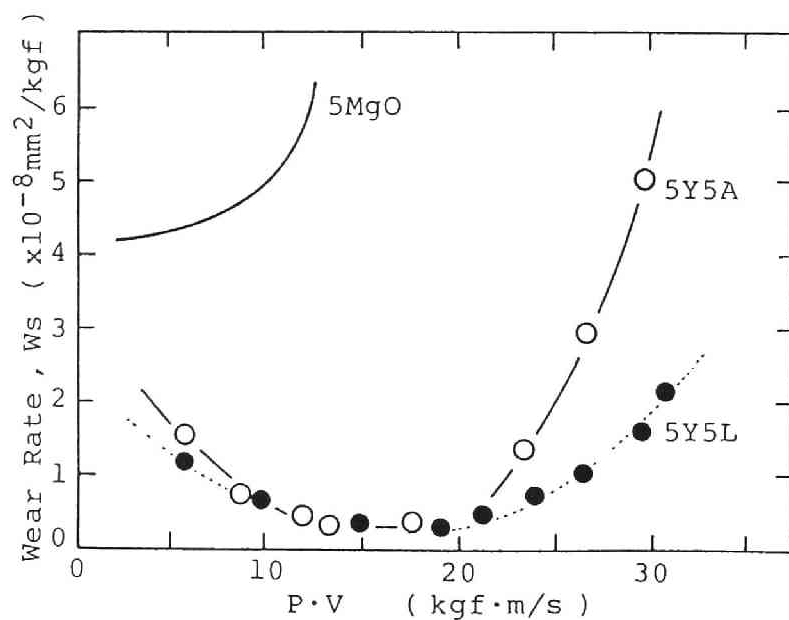


図 3. 3 各焼結体の比摩耗量の $P \cdot V$ 依存性

P・V依存性は5Y5A、5Y5Lについても同様であり、それらをまとめて図3.3に示した。

5MgOではP・Vが低い範囲では比摩耗量は $Ws = 4 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度で一定であるが、 $P \cdot V = 10 \text{kgf} \cdot \text{m/s}$ 付近からは急速に増加している。5Y5A、5Y5Lでは $P \cdot V = 15 \text{kgf} \cdot \text{m/s}$ 付近で比摩耗量は最小を示し、その値は $Ws = 0.3 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であって、5MgOに比べて約1桁低い。5Y5Aでは $P \cdot V = 20 \text{kgf} \cdot \text{m/s}$ 付近より5MgOと同様に比摩耗量が急速に増加していく。これに対し、5Y5Lでは比較的緩やかに上昇している。

このようにアムスラー式試験では、荷重と回転速度の積P・Vに対し、比摩耗量が急速に増加し始める値があり、それ以上のP・V条件では試料端部にチッピングが発生することが多い。たぶん、その領域では微小な破壊により摩耗が急速に進行していると思われ、従って、 Si_3N_4 焼結体の一種の使用限界的

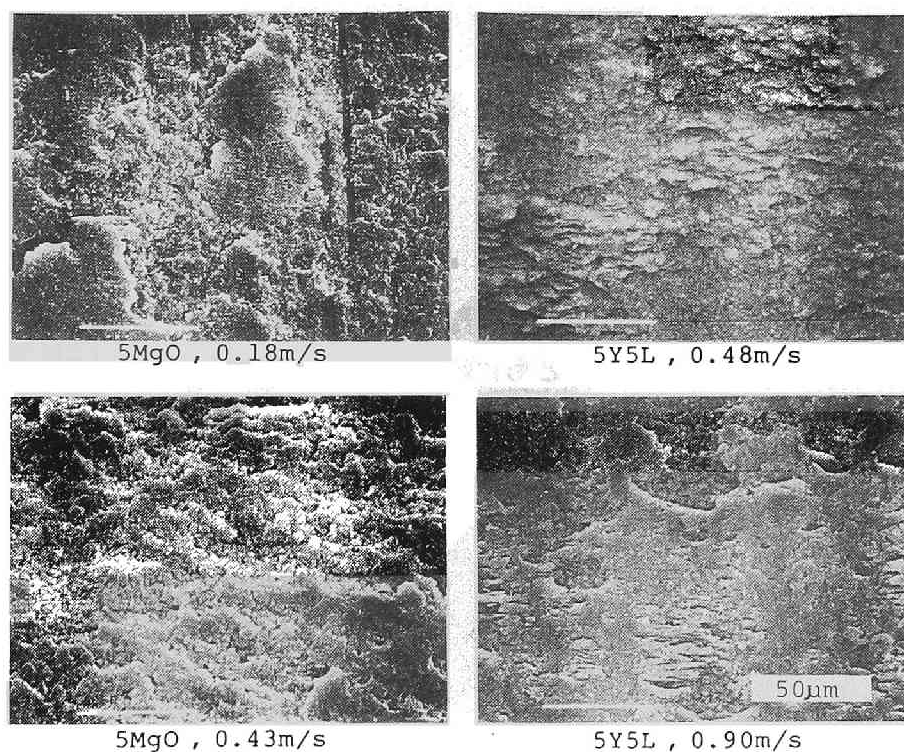


図3.4 アムスラー式試験における、各焼結体摺動面の様子

な $P \cdot V$ 値と言えるであろう。この使用限界 $P \cdot V$ 値、およびそれ以内の $P \cdot V$ 条件における耐摩耗性（比摩耗量の値）において、5 MgO に比べて 5 Y 5 L は格段に優れており、5 Y 5 A は両者の中間的な特性を示していると言えることができる。

$P = 30\text{kgf}$ における摺動面の SEM 写真の一部を図 3、4 に示した。5 MgO については、 $V = 0.18\text{m/s}$ ($P \cdot V = 5.4\text{kgf} \cdot \text{m/s}$) および $V = 0.43\text{m/s}$ ($P \cdot V = 12.9\text{kgf} \cdot \text{m/s}$) での摺動面にはともに小さなクラックが多数観察され、摩耗粉が発生していく様子を示していると思われる。比摩耗量が急増している $V = 0.43\text{m/s}$ の方がより表面の凹凸が激しく、クラックの数も多いようである。これに対して比摩耗量が低い 5 Y 5 L については、 $V = 0.48\text{m/s}$ ($P \cdot V = 14.4\text{kgf} \cdot \text{m/s}$) での摺動面は 5 MgO に比べて滑らかであり、クラックもほとんど認められない。比摩耗量がかなり上昇する $V = 0.90\text{m/s}$ ($P \cdot V = 27\text{kgf} \cdot \text{m/s}$) になると $V = 0.43\text{m/s}$ での 5 MgO と同様に微小クラックの発生がみられるが、同時に摩耗粉が摺動面で押し固められているような様子が観察され、これが 5 MgO に比べて 5 Y 5 L の比摩耗量が低いひとつの原因かもしれない。5 Y 5 A はどちらかといえば 5 Y 5 L に近い摺動面の様子を示していた。

窒化ケイ素と金属間の摩耗を調べるために、高速軸に各 Si_3N_4 焼結体、低速軸に軸受鋼 (S U J 2) を用いた試験を追加した。荷重 $P = 30\text{kgf}$ で回転速度を段階的に増加させながら、両者の比摩耗量を測定した結果が図 3、5 である。なお、5 Y 5 A は 5 Y 5 L とほぼ同一の挙動を示した。 Si_3N_4 および S U J 2 の比摩耗量は回転速度とともに徐々に増加しているのみで、同一材質間のような急速な増加は認められなかった。これは金属側の塑性変形などによりほぼ均一な接触状態に保たれるので接触応力が緩和され、セラミックスの微小破壊が発生しにくくなるのが原因と考えられる。

3.3 サバン式摩耗試験

サバン式摩耗試験では発生する摩耗痕の幅 d から式 (1. 14) を用いて摩耗量を求めるが、その妥当性を確認するため、5 Y 5 A について平板およびリング試料の重量減少を同時に測定した。摺動速度を変化させて測定した、式 (1. 14) による摩耗量と平板試料の重量減少の関係を図 3、6 に示した。図中の直

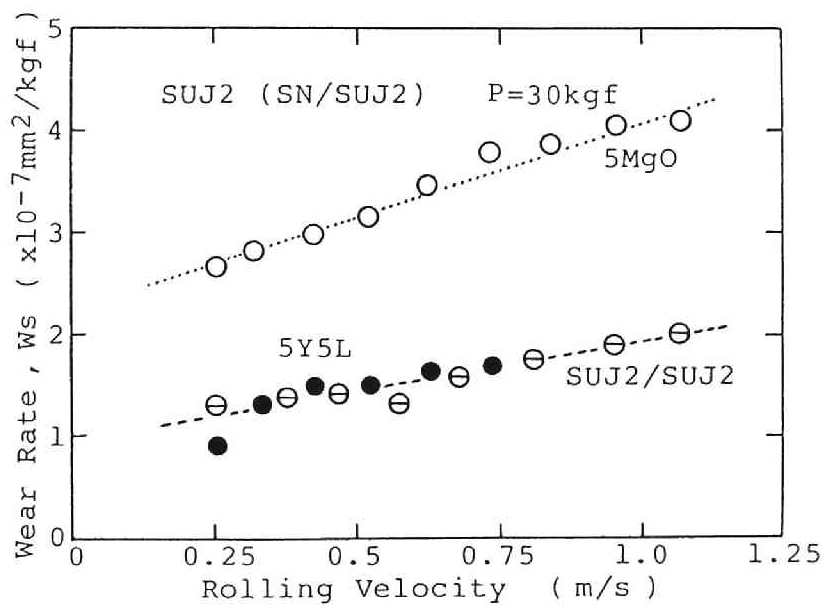
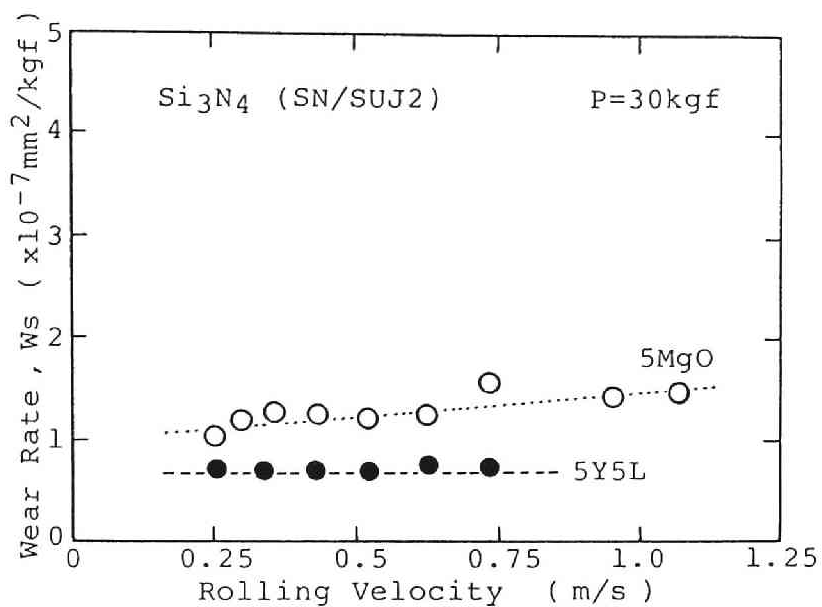


図3. 5 各焼結体と軸受鋼SUJ2とのアムスラー式試験結果

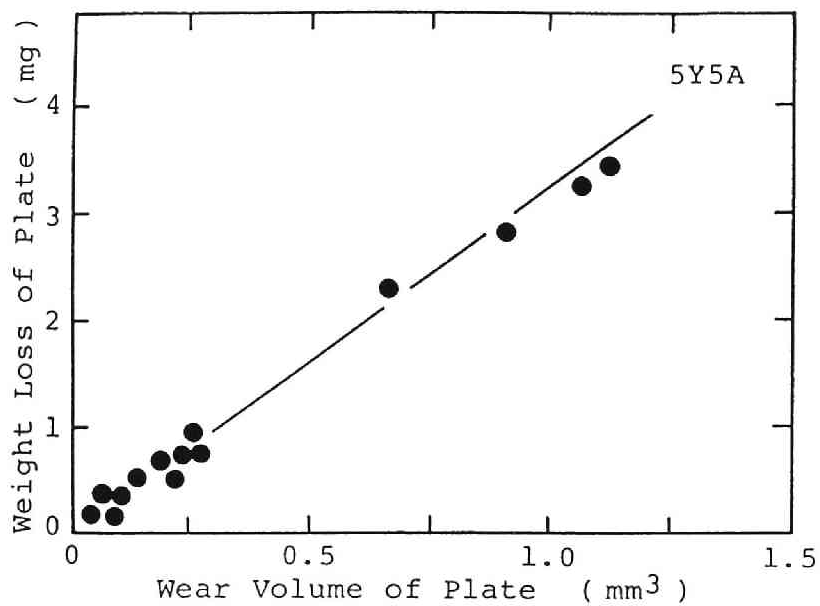


図3.6 サバン式試験における、摩耗体積と平板試料の重量減少との関係、図中の直線は試料密度に相当する

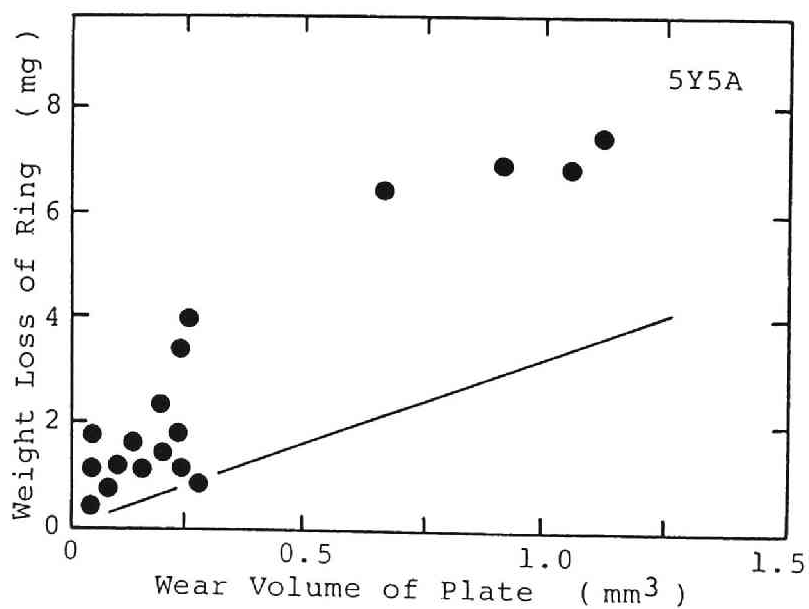


図3.7 摩耗体積とリング試料の重量減少との関係

線の傾きは試料のかさ密度に相当し、各測定値はほとんどこの直線上に分布している。この結果から式(1.14)は摩耗量測定に十分適用可能であると結論でき、特に重量減少の測定がかなり困難な小さな摩耗量の測定には有効であると思われる。

式(1.14)による平板試料の摩耗量とリング試料の重量減少との関係を図3.7に示した。図中の直線は図3.6と同様に試料密度に相当するが、測定値はこの直線よりかなり上方に分布している。摺動実験後のリング試料の端部にはチッピングが多数発生しているのが観察され、これがリング試料の重量減少を見掛け上増加させるのでこのような結果が得られたとも考えられる。それゆえ、リング試料の摩耗量の正確な測定には別な方法が必要であると思われる、ここでは考慮しないこととした。

5Y5Aについての比摩耗量の摺動速度依存性を図3.8に示した。摺動速度0.2m/s近くまでは $Ws = 6 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度と低く、ほぼ一定値である。ところがそれ以上の摺動速度では比摩耗量は急速に上昇し、最大を示したのち、減少していく。5MgO、5Y5Lについても同様な傾向が認められ、同時に

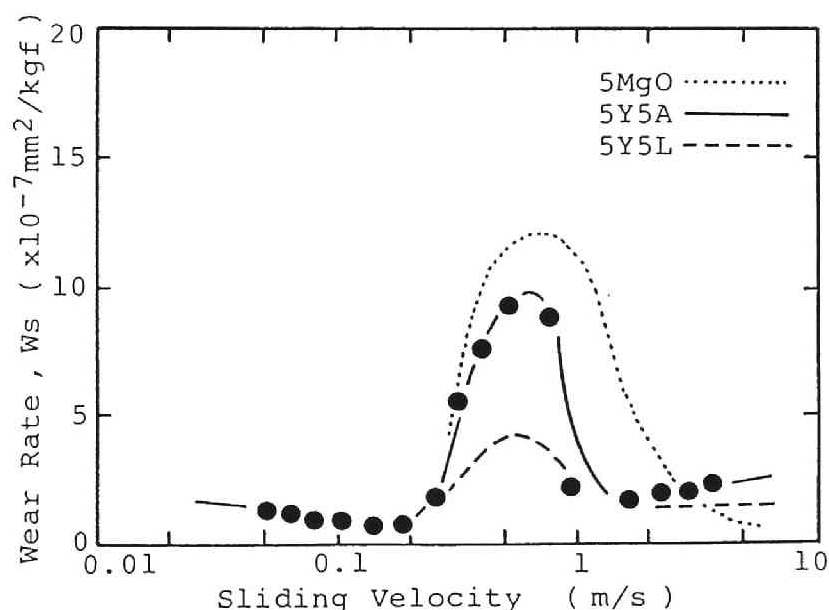


図3.8 各焼結体の比摩耗量の摺動速度による変化

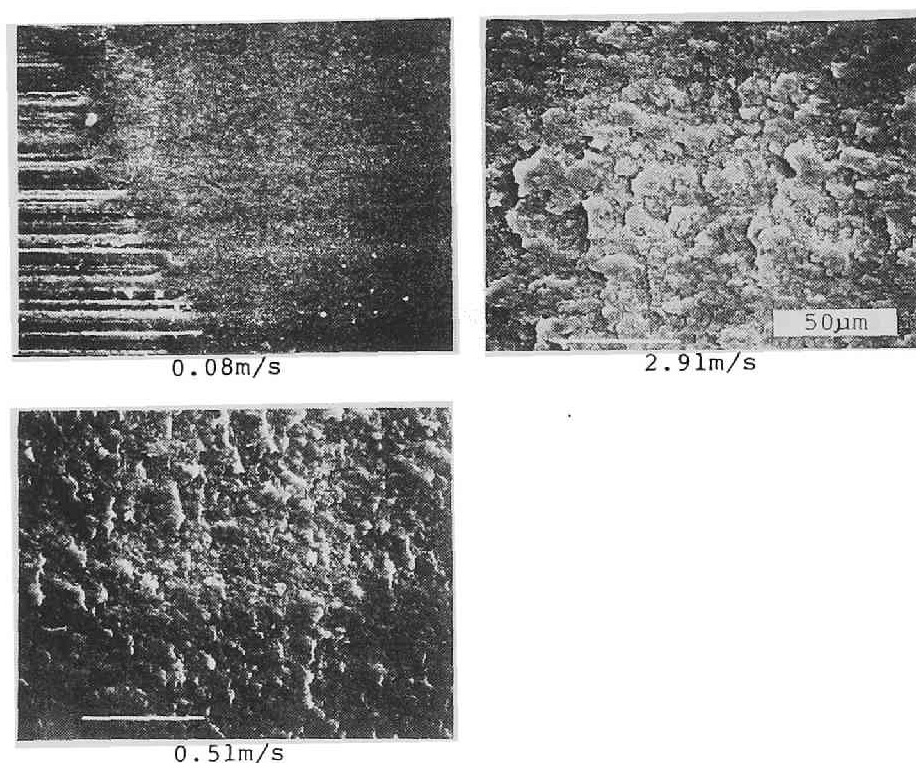


図3.9 5Y5Aの平板試料上の摩耗痕の様子

図3.8に示している。このように比摩耗量の摺動速度に対する挙動が低速域と高速域に分けられることは、セラミックス平板と耐熱合金 INCONEL-750 リング間の摺動についても報告されている¹⁴⁾。低速域での比摩耗量は5Y5Aと5Y5Lが同程度であり、5MgOはそれより若干高い値を示している。一方、高速域における比摩耗量の最大値は5MgO、5Y5A、5Y5Lの順で低くなっている。

5Y5Aについて摺動速度を変化させた場合の摩耗痕の状態を図3.9に示した。比摩耗量が低い低速域では非常に滑らかな表面となっている。これに対し、高速域に入ると表面の凹凸が激しくなり、リングとの接触により微小な破壊が起こっていることを示している。このように高速域では微小破壊により急速に摩耗が進行するので比摩耗量が増大すると考えられる。さらに摺動速度が高くなると比摩耗量は逆に減少するが、 $V = 0.51\text{m/s}$ と $V = 2.91\text{m/s}$ の摩耗痕を

比較すればその状態はあまり変化していないことが分かる。比摩耗量が減少する原因としては例えば次のように推定される。リング試料は均一に摩耗していくとはかぎらず、多少の凹凸の発生は避けられないであろう。そのため高速回転になると一種の振動による飛びが生じ、絶対的な接触距離が減少するので、比摩耗量が見掛け上減少する。これ以外の原因も考えられるが、いずれにしろ高速域における摩耗機構は本質的には同一であると思われる。

3.4 ピンオンディスク法摩耗試験

5 Y 5 Lについて荷重 1 kgfで摺動速度を3.7cm/sから13.2cm/sまで段階的に増加させながら、摩擦係数とピン試料の重量減少を測定した結果を図3. 10に示した。摩擦係数は摺動初期における原因不明の低下を除けば、摺動速度によらずほぼ一定値 $\mu = 0.5$ 程度であった。ピン試料の重量減少は若干の急速な初期摩耗以外、摺動距離にほぼ比例していて、その傾きより比摩耗量 $Ws = 9.0 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ が得られた。同様な測定を5 MgO、5 Y 5 Aについても行ない、その結果をまとめて表3. 2に示した。比摩耗量は5 MgO、5 Y 5 A、5 Y

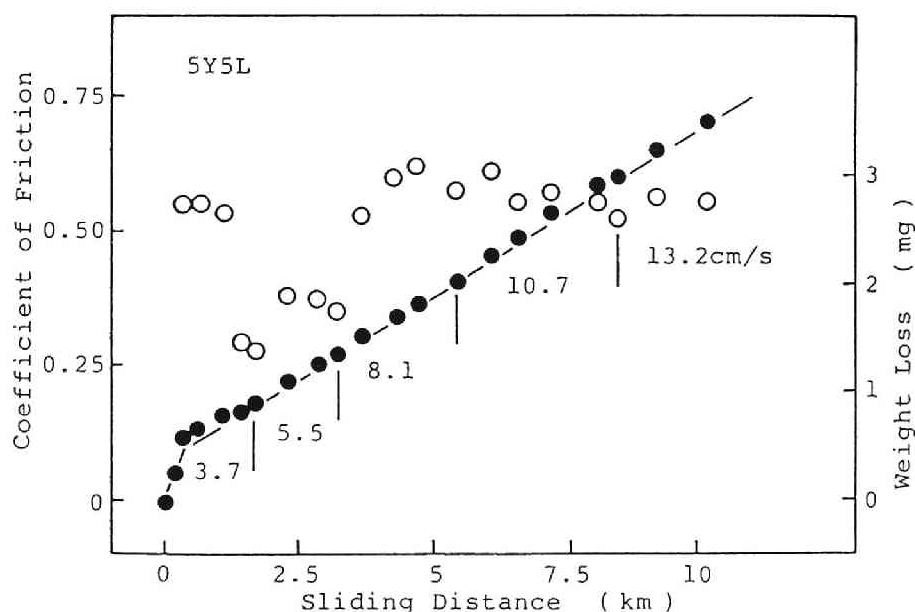


図3. 10 ピンオンディスク法による5 Y 5 Lの試験結果

表 3. 2 ピンオンディスク法における、焼結助剤の異なる
各焼結体の摩擦係数および比摩耗量

焼結助剤	摩擦係数	比摩耗量 (mm^2/kgf)
5 MgO	0.37	9.8×10^{-8}
5 Y5 A	0.40	9.2×10^{-8}
5 Y5 L	0.55	9.0×10^{-8}

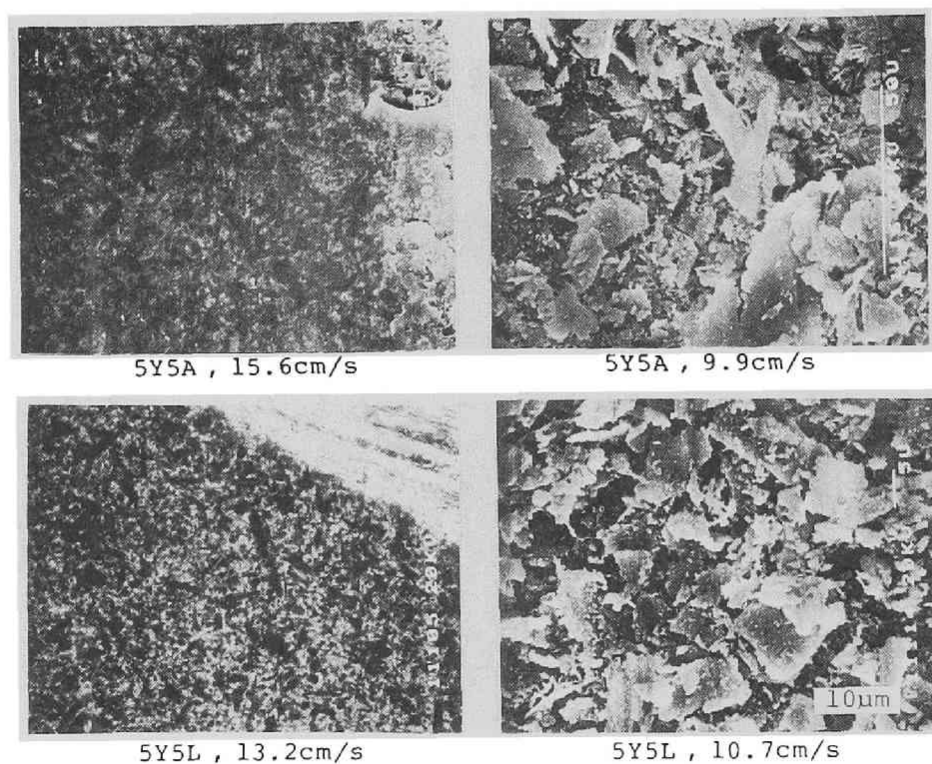


図 3. 11 ピンオンディスク法による摩耗痕、摩耗粉のSEM観察

5 Lの順で低下しているが、その差は僅かである。

ピン試料の摺動面および摩耗粉のSEM写真を図3.11に示した。焼結助剤による差異はほとんどなく、非常に滑らかな面であり、サバン式の低速域に相当していると考えられる。なお、摺動面にみられる微細な模様は粒界物質によると思われる。摩耗粉には結晶粒径よりもかなり大きい鱗片状の粒子が多数含まれていて、N.P.Suhが提案したデラミネーション (Delamination Theory) 的な疲労による摩耗が支配的であるとも考えられる¹⁵⁾。

3.5 試験法相互の関係

アムスラー式試験における $P \cdot V$ が低い範囲での比摩耗量、サバン式試験における低速域での比摩耗量および高速域での最大値、それにピンオンディスク法試験による比摩耗量を比較したのが表3.3である。最も広い摺動速度範囲で測定可能であるのがサバン式試験である。その低速域における比摩耗量はピンオンディスク法試験による値とかなり良く一致しており、助剤による順序も同一になっている。これは両者の摺動速度がほぼ同じであり、接触形態も摺動初期を除けばよく似ていることから考えれば、まず当然である。これに対し、両方のリング試料が回転するアムスラー式試験ではかなり接触、摺動形態が異なっているためか、 $P \cdot V$ が低い範囲での比摩耗量は前2者とはあまり一致していない。特に5 Y 5 A、5 Y 5 Lではピンオンディスク式試験に比べて約30

表3.3 各試験法により測定された比摩耗量 W_s
($\times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$) の相互比較

焼結助剤	アムスラー式	サバン式		ピンオン ディスク法
		低速	高速	
5 Mg O	4	8	1 2 0	9 . 8
5 Y 5 A	0 . 3	6	1 0 0	9 . 2
5 Y 5 L	0 . 3	6	4 0	9 . 0

分の1であり、その大きな相違の詳しい原因は不明である。

アムスラー式試験ではある $P \cdot V$ 値を超えると急速に比摩耗量が増加していくが、その増加の様子は図3.2、図3.3に示したように5Y5L、5Y5A、5MgOの順に激しくなっている。これはサバン式における高速域での比摩耗量の最大値の順序に一致している。両者とも微小な破壊が摩耗の主な原因であると推定され、そのような破壊に対する耐性の順序を表わしていると言える。しかしながら、この順序はマクロな破壊に対する破壊靱性 K_{Ic} の順序とは全く逆になっており、他の物性値との関係もあり明確ではない。このような微小破壊による摩耗は破壊靱性、硬度、ヤング率などのかなりマクロな物性よりも、もっとミクロな結晶粒界相の特性に大きく支配されていると考えられ、その詳細については今後の検討が必要である。

以上のように3種の試験法により測定された比摩耗量およびその摺動速度依存性にはかなりの相関が認められた。ホットプレス Si_3N_4 焼結体の摩耗特性は用いる焼結助剤によりかなりの差異を生ずることが明らかとなり、5Y5L、5Y5A、5MgOの順で耐摩耗性が低下しているとの結論がいずれの試験法によっても得られた。

4. 結 論

異なる助剤を用いてホットプレスされた3種の Si_3N_4 焼結体について、アムスラー式、サバン式およびピンオンディスク法の摩耗試験を行ない、その相互の関係を調べた。その結果、以下の結論を得た。

(1) アムスラー式試験において、比摩耗量は荷重と回転速度の積($P \cdot V$)に対し一定の挙動を示す。すなわち、 $P \cdot V$ が低い範囲では比摩耗量は低いが、ある $P \cdot V$ 値を超えると急速に増加していく。

(2) サバン式試験においては、摺動速度が低い範囲では比摩耗量は低くほぼ一定値であるが、摺動速度が高くなると比摩耗量も増加していき、明確な最大を示し、それ以上の速度では再び低下する。

(3) ピンオンディスク法試験においては、測定した摺動速度範囲ではほぼ一定の比摩耗量を示した。これはサバン式試験の低速域に相当すると考えられ、測

定された値はおおよそ一致していた。

(4) 各試験法による比摩耗量およびその摺動速度依存性にはかなりの相関が認められ、特に助剤による順位はすべて一致していて、5 Y 5 L、5 Y 5 A、5 MgO の順で耐摩耗性が低下していくと言える。

(5) 一般的に、低い摺動速度での摺動面は凹凸が少なく滑らかであるが、高速になると凹凸が激しくなり、多数のクラックが発生しているのが認められる。アムスラー式およびサバン式試験において、高い摺動速度で比摩耗量が急増するのは、このような微小破壊により摩耗が急速に進行するためと思われる。

第2節 焼結時間の影響

1. 緒言

窒化ケイ素はガスタービンや高効率エンジンなどの構造材や摺動部品として有望な材質であるが、さらなる発展のためにはその物理的、化学的諸特性の改良が強く望まれている^{16), 17)}。その基礎として、窒化ケイ素の諸特性、特に摩擦・摩耗特性が焼結助剤や焼結条件によってどのように変化するかを知ることが重要である。本節ではまず、窒化ケイ素のホットプレス焼結において、焼結時間の長さによる、焼結体の組織、密度、硬度、破壊靱性などの変化を調べ、それがピンオンディスク法で測定される摩擦・摩耗特性に与える影響を検討することとした。

2. 実験

窒化ケイ素 (Si_3N_4) の原料粉末には、H.C.Starck社のLC-10 (平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、 α 相含有率94%) を使用し、焼結助剤として MgO (和光純薬工業、試薬特級マグネシア) を5wt%添加した。エチルアルコールを媒体として24時間アルミナボールミル混合した粉末の所定量を黒鉛型に充填し、ホットプレスした。焼結条件は、温度 1800°C 、圧力 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ と固定し、焼結時間は10分、30分、60分、90分および120分に設定した。試料の形状は $20 \times 40 \times 8\text{mm}$ とし、各焼結時間について3個ずつ作製した。各試料のかさ密度はアルキメデス法、破壊靱性はCSF法、硬度はビッカース法で測定した。詳細は第2章第1節で説明している。

試料表面のX線回折により結晶相の変化を調べた。X線回折装置 (理学電機、Geigerflex) を使用し、X線源 $\text{CuK}\alpha$ 線、加速電圧 40kV 、管電流 20mA 、ゴニオメータの送り速度 $0.5^\circ/\text{min}$ で測定した。 Si_3N_4 には α 相と β 相という2種類の結晶構造があり、焼結によって α 相から β 相へ相転移することが知られている。図3.12に α 相と β 相が混在する試料 (焼結時間10分) のX線回折チャートを示した。 α 相と β 相のX線回折ピークには回折角 $2\theta = 33 \sim 37^\circ$ 付近に明瞭な相違があり、 α/β 比を半定量化する方法として、同一結晶面である α

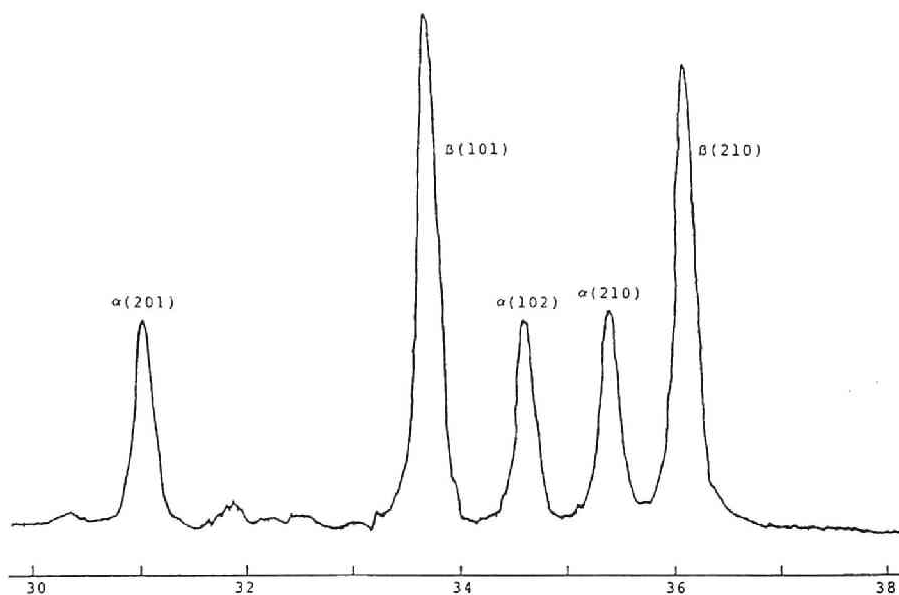


図3.12 焼結時間10分の Si_3N_4 -5 wt% MgO 試料のX線回折図

(210)と β (210)の回折強度比をとった。一方、ホットプレス法は一軸加圧であるので、結晶粒子の配向が生じることが考えられる。加圧軸に平行な面と垂直な面のX線回折をそれぞれ行ない、 β 相について(101)と(210)の強度比からC軸の配向性を求めることにした¹⁸⁾。

摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法により測定した。相手ディスクにはホットプレス炭化ケイ素を用い、押付荷重は1 kgf、摺動速度は17.5cm/s（摺動円直径50mm、回転数67rpm）とした。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

焼結時間に対するかさ密度の変化を図3.13に示した。かさ密度は焼結時間とともに増加しているが、60分付近よりその増加傾向が少なくなる。5 wt%のMgOを添加した Si_3N_4 の理論密度は 3.21g/cm^3 であるが、今回の焼結条件では密度 3.18g/cm^3 、相対密度にして0.99付近が密化の限界のようである。

図3. 14に示すように、破壊靱性は焼結時間とともに増加するが、60分以上ではほぼ一定値 $K_{IC}=6.4\text{MN}/\text{m}^{3/2}$ となる。なお、クラックを導入していない試料（焼結時間60分）について測定された3点曲げ強度は $\sigma_f=690\pm 50\text{MPa}$ であり、MgO系焼結助剤としては平均的な強度と考えられる¹⁹⁾。ビッカース硬度の変化を図3. 15に示した。破壊靱性とは逆の傾向で、焼結時間とともに硬度は低下していて、やはり焼結時間60分付近で $H_v=1150\text{kgf}/\text{mm}^2$ 程度に達し、ほぼ一定となる。

試料表面のX線回折による $\alpha(210)/\beta(210)$ 回折強度比と焼結時間の関係を図3. 16に示した。焼結時間10分ではまだかなり α 相が残っているが、60分付近で β 相化がほぼ完了するようである。結晶粒子のC軸の配向性を調べるために $\beta(101)/\beta(210)$ 回折

強度比をとった。図3. 17に示すように加圧軸に垂直な面よりも、加圧軸に平行な面での回折強度比が高く、C軸が加圧軸に垂直に配向していること、すなわち β 相結晶粒子は加圧軸に垂直な方向に成長していることを表わしている。焼結時間とともに徐々に配向性が高くなっていることも明らかである。

各試料破断面のSEM写真を図3. 18に示した。焼結時間30分までは微小な粒子と幾分大きな粒子が混在している。ところが、焼結時間60分では粒

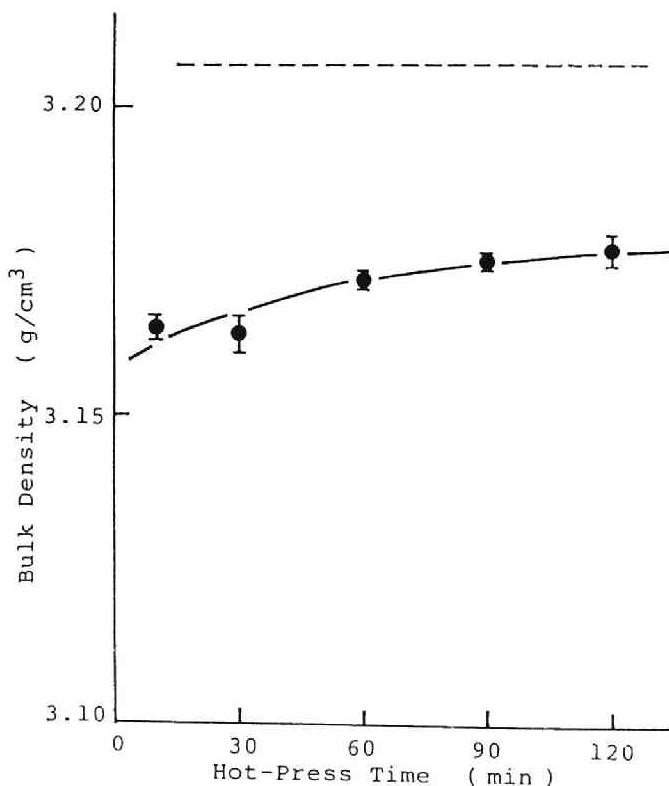


図3. 13 Si_3N_4 -5 wt% MgO 焼結体のかさ密度、破線は理論密度を表わす

図 3. 14 破壊靱性
 K_{IC} の焼結時間による変化

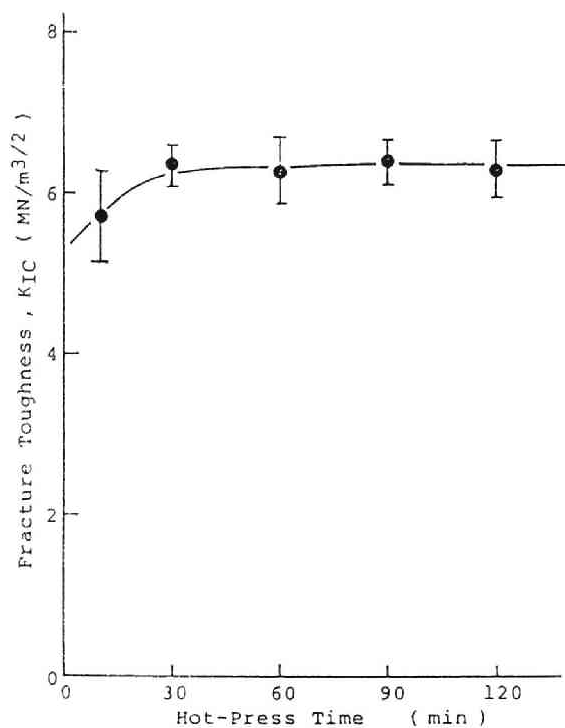
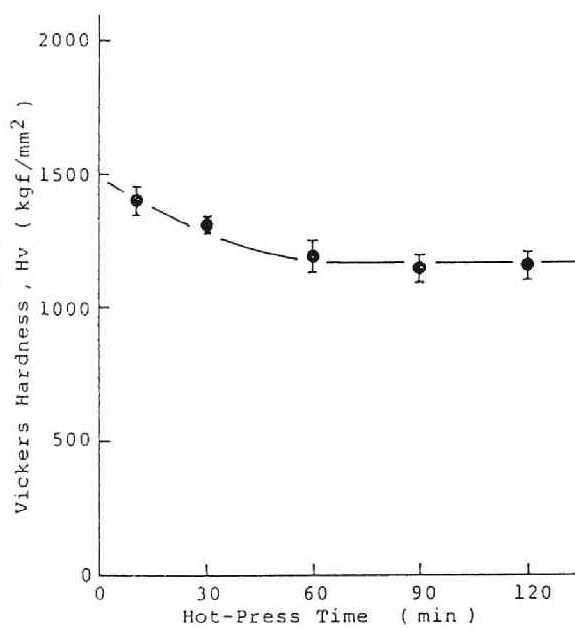


図 3. 15 ビッカース
 硬度 H_v の焼結時間による変化



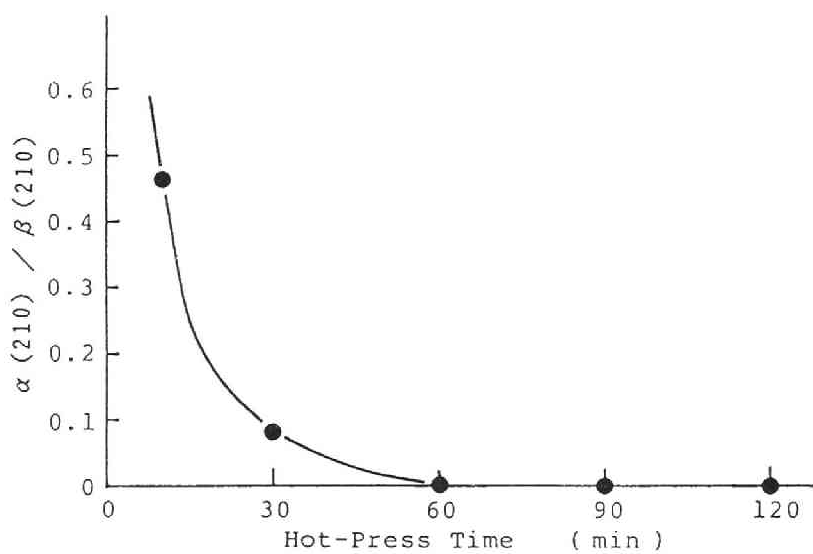


図 3. 16 $\alpha(210) / \beta(210)$ 強度比の変化

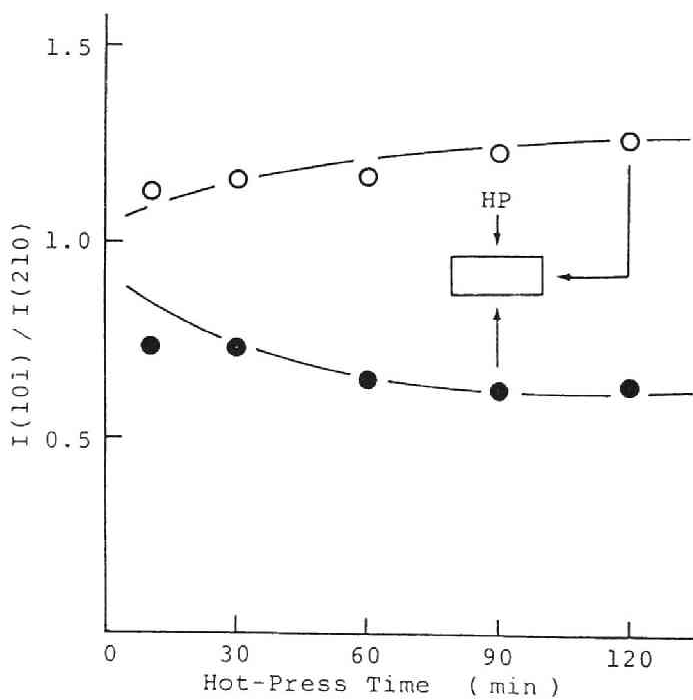


図 3. 17 β 相結晶粒子の加圧軸に対する配向性

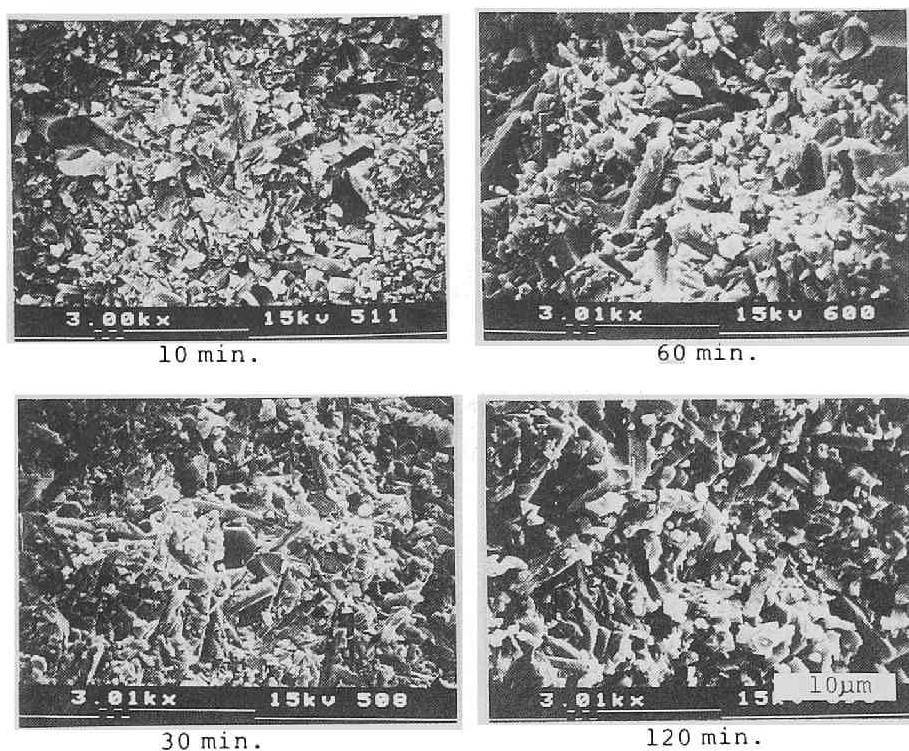


図 3. 18 Si_3N_4 -5wt%MgO 焼結体の破断面のSEM観察

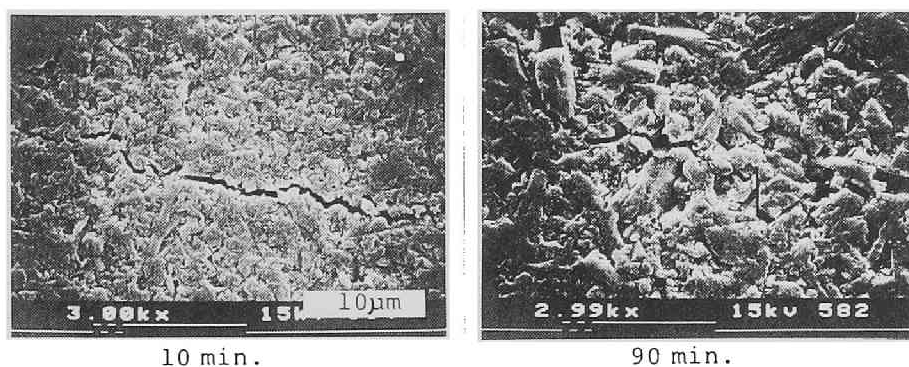


図 3. 19 ビッカース圧痕まわりのクラックの様子

子はかなり大きく成長し、針状組織も発達していて、またそれ以上の焼結時間になってもその組織に目立った変化は認められない。これはX線回折による、30分までは α 相が残留しているという事実に対応しており、焼結体の組織は $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移により大きく変化するが、完全に β 相化すれば、1800°C程度での粒子成長の速度は遅く、かなり安定した組織を示すのではないかと考えられる。かさ密度や破壊靱性、ビッカース硬度などが焼結時間60分付近よりほぼ一定値を示すことは、この $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に伴う組織変化で説明できると思われる。

図3. 19はビッカース圧痕の対角線上に発生したクラックの様子である。30分までの試料ではクラックが直線的に走っているのに対して、60分以上の試料ではクラックが粒界に沿って複雑に折れ曲がった状態である。破壊靱性の増加はこのような形で破壊エネルギーが吸収されるのが原因であろう。硬度につい

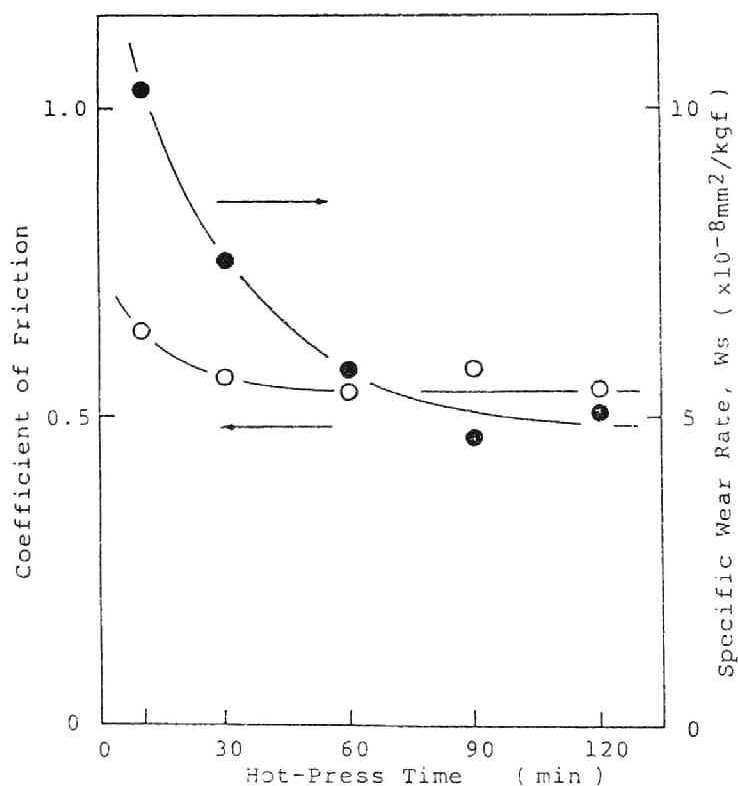


図3. 20 摩擦係数、比摩耗量の焼結時間による変化

ては、 α 相が β 相よりも高硬度であることがすでに報告されていて²⁰⁾、それが $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に伴ってビッカース硬度が低下する理由と思われる。

3.2 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法により測定された、炭化ケイ素に対する摩擦係数 μ 、比摩耗量 Ws の焼結時間による変化を図3・20に示した。摩擦係数は焼結時間10分の試料が少し高いけれども、他は $\mu = 0.55$ 程度でほとんど変化がないと言える。一方、比摩耗量は焼結時間とともに急速に低下し、60分以上では $Ws = 5 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度で一定となり、 $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に伴う組織変化にほぼ対応している。

試料摺動面のSEM写真を図3・21に示した。摺動面には、非常に平坦でポリッシュされたような部分と、クラックや凹凸が多く破壊的に摩耗したと思わ

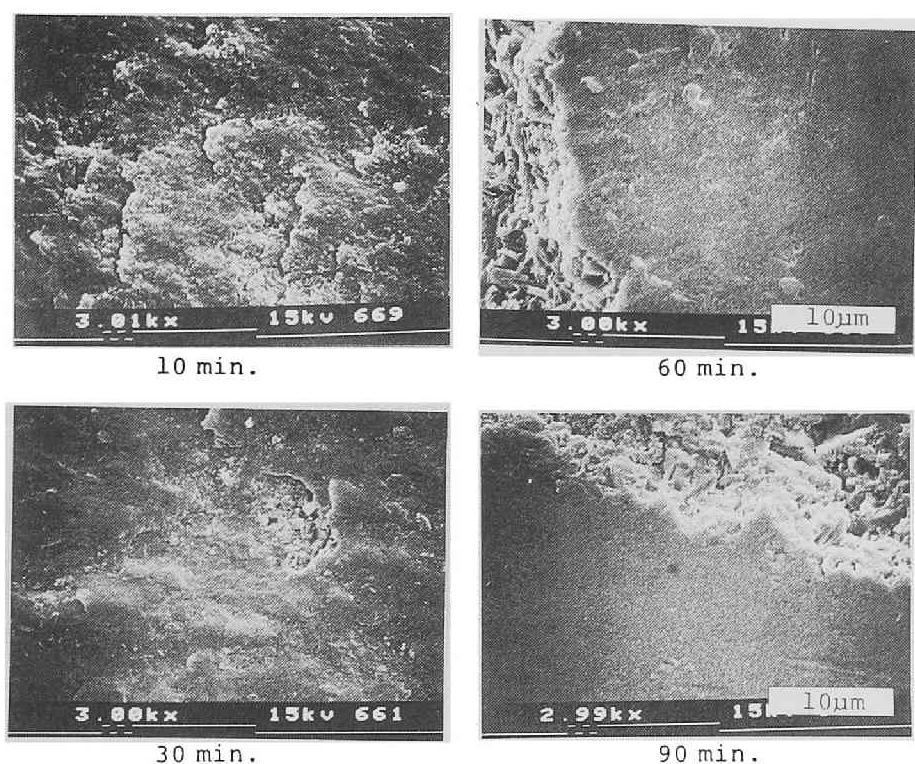


図3・21 Si_3N_4 試料の摺動面の様子

れる部分が混在している。焼結時間が短いほど、破壊的な部分の割合が多いようである。完全に β 相化して安定した組織を示す試料に比べて、 β 相化が完了していない試料では強度や靱性が十分でないので部分的な破壊が起りやすく、従って比摩耗量も高くなっているのではないかと推定される。

4. 結 論

Si_3N_4 に MgO 5 wt%を添加し、温度 1800°C 、圧力 300kgf/cm^2 という条件でホットプレスした。その際、焼結体の物理的特性および摩擦・摩耗特性に及ぼす焼結時間の影響について検討した。その結果は以下のとおりである。

(1) 焼結体のかさ密度は焼結時間とともに増加するが、60分以降では増加傾向が少なくなる。破壊靱性は焼結時間とともに増加するが、60分以上ではほぼ一定値 $K_{IC}=6.4\text{MN/m}^{3/2}$ となる。逆にビッカース硬度は焼結時間とともに低下し、60分付近で $H_v=1150\text{kgf/mm}^2$ 程度に達してほぼ一定となる。

(2) X線回折および破断面のSEM観察によれば、焼結時間30分までは $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が進行し、微小な粒子と幾分大きな粒子が混在しているが、60分以上では β 相化がほぼ完了し、粒子はかなり大きくなって針状粒子もよく発達した安定した組織となる。

(3) 炭化ケイ素に対する各焼結体の摩擦係数は一定値 $\mu=0.55$ 程度であるが、比摩耗量は焼結時間とともに急速に低下し、60分以上では $W_s=5 \times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度で一定となる。このように、 Si_3N_4 焼結体の物理的特性や摩耗特性が焼結時間60分までにおいて変化するの、 Si_3N_4 の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に伴う組織変化によるものと結論できる。

第3節 焼結助剤の効果

1. 緒言

前節では、窒化ケイ素のホットプレス焼結において、焼結時間の変化が焼結体の組織や諸特性、摩擦・摩耗特性に与える影響を調べた。本節では焼結助剤であるMgOの添加量の効果を検討する。窒化ケイ素の焼結助剤には Al_2O_3 や Y_2O_3 、希土類なども高温特性の改善のために研究、開発されている^{21), 22)}。しかし、MgO添加の焼結体は、常温特性において Al_2O_3 や Y_2O_3 添加のものとそれほどの差異はないし、また黒鉛型との反応が少ない、焼結が容易であるなどの理由から、MgOが焼結助剤として最も一般的に使用されている。

2. 実験

実験の手順は前節と同様である。窒化ケイ素(Si_3N_4)粉末はH.C.Starck社のLC-10、MgOは和光純薬工業の試薬特級マグネシアを使用した。 Si_3N_4 粉末にMgOを1～15wt%の範囲で添加し、それぞれエチルアルコール中で24時間ボールミル混合した。ホットプレスは温度1800℃、圧力300kgf/cm²、保持時間は60分で行なった。これは前節のMgO 5 wt%添加で β 相化が完了した条件である。得られた焼結体のかさ密度、破壊靱性、ビッカース硬度の測定、X線回折、ピンオンディスク法による摩擦・摩耗試験も前節と同様な手順で行なった。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

各焼結体のかさ密度のMgO添加量による変化を図3.22に示した。MgO添加量とともにかさ密度は増加し、2～5 wt%添加で最大を示したのち、ゆるやかに減少している。しかしながら、 Si_3N_4 (X線密度 3.19g/cm³)とMgO(X線密度 3.58g/cm³)の単純な混合体と考えた理論密度(図中の破線)に対する気孔率は1 wt%添加で2%、15wt%添加でも3%以下であって、MgO添

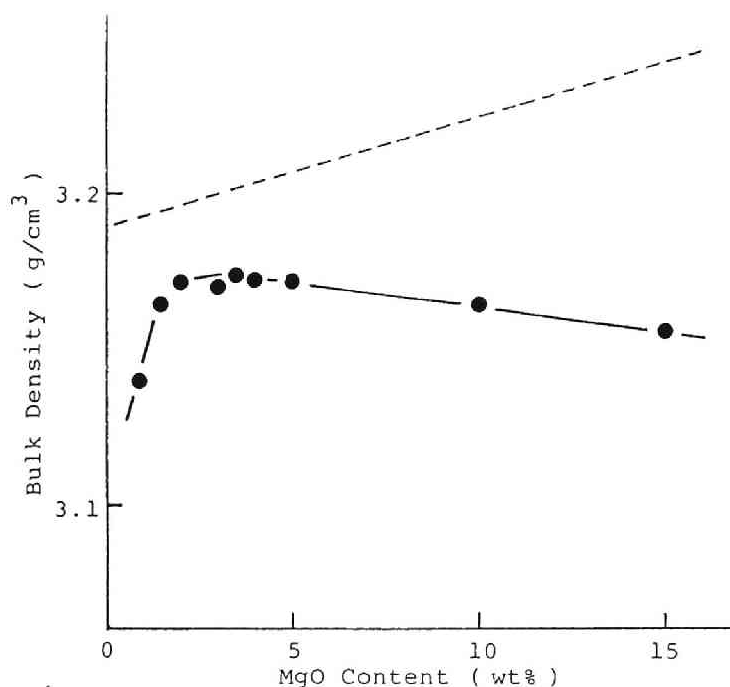


図3.22 Si_3N_4 焼結体かさ密度のMgO添加量による変化

加量が1～15wt%の範囲ではほぼ完全に密化していると言える。

破壊靱性のMgO添加量による変化を図3.23に示した。MgO添加量が5wt%以下では、同一条件でホットプレスされたにもかかわらず、破壊靱性は $K_{IC} = 2 \sim 5 \text{ MN/m}^{3/2}$ の範囲で試料により大きくばらついていた。ところがMgO添加量が5wt%を越えると破壊靱性は急速に増加し、同時にそのばらつきは非常に少なくなる。5wt%添加では $K_{IC} = 6 \text{ MN/m}^{3/2}$ であり、それ以上の添加量では徐々に低下していく。ビッカース硬度は図3.24に示すようにMgO添加量の増加とともに $H_v = 1500 \text{ kgf/mm}^2$ 程度から単調に減少し、5wt%以上添加では $H_v = 1200 \text{ kgf/mm}^2$ 程度の一定値となった。

X線回折による $\alpha(210)/\beta(210)$ 回折線強度比を図3.25に示した。MgO 1wt%添加では α 相が10%以上残留しているが、MgO添加量の増加とともに β 相化が急速に進み、3wt%以上添加すれば完全に β 相のみとなる。ホットプレスにより β 相 Si_3N_4 のC軸は加圧軸に垂直に配向する。図3.26に示すよ

図 3.23 破壊靱性
 K_{IC} のMgO添加
 量による変化

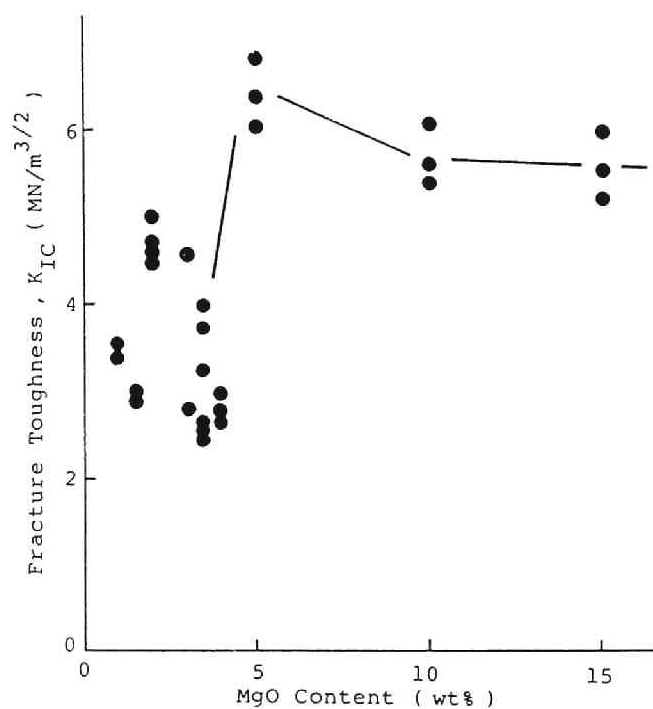
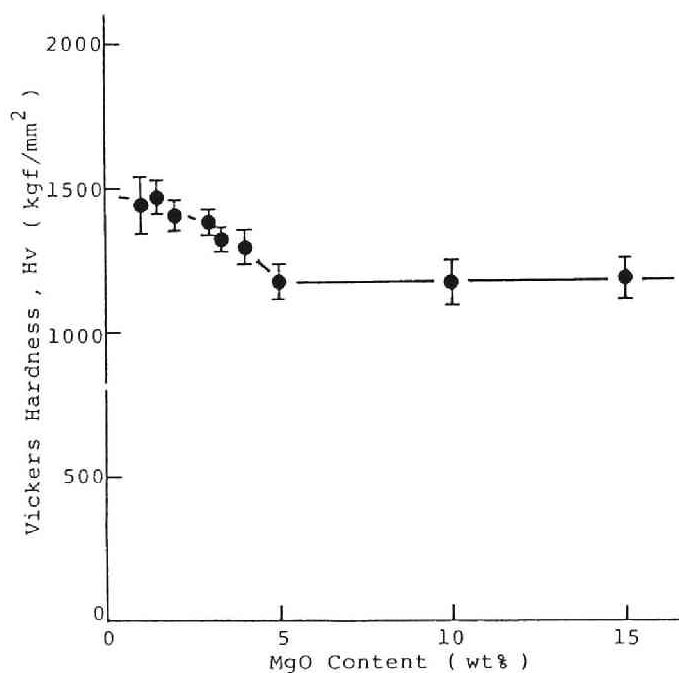


図 3.24 ビッカース
 硬度HvのMgO
 添加量による変化



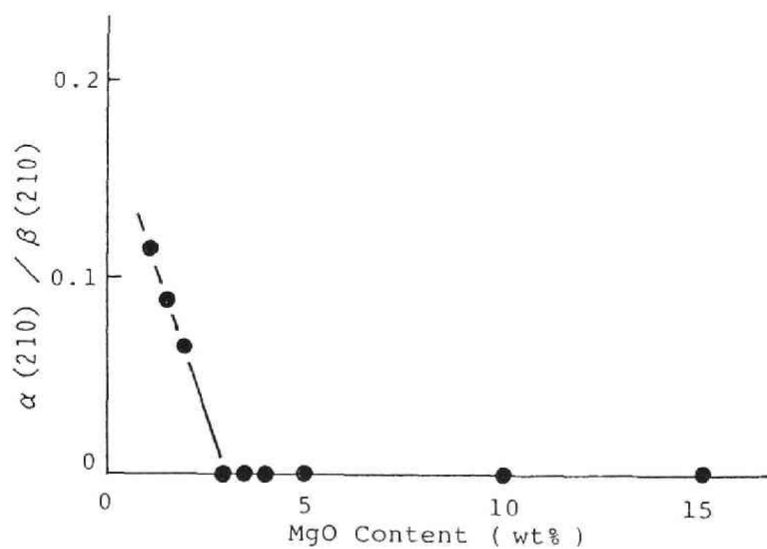


図 3. 25 $\alpha(210) / \beta(210)$ 強度比の変化

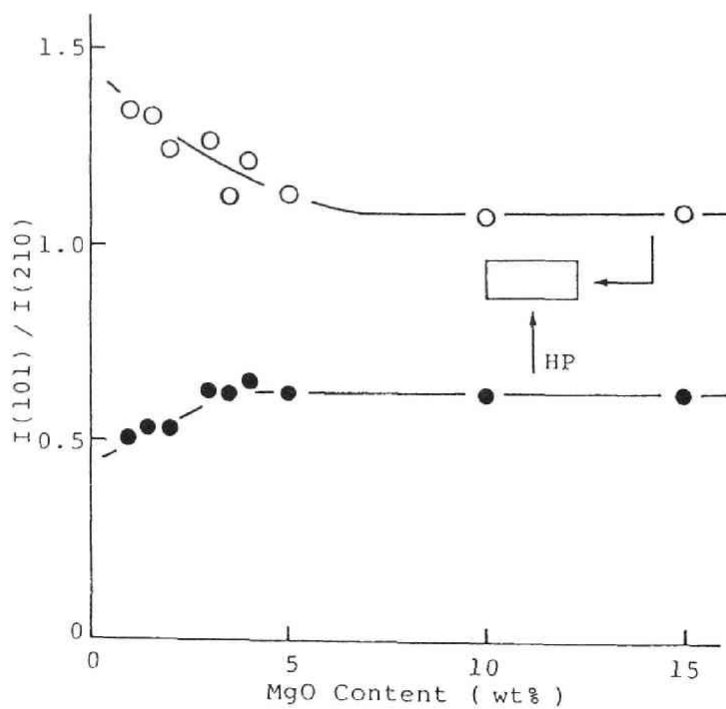


図 3. 26 β 相結晶粒子の加圧軸に対する配向性

うに、5 wt%以下ではMgO添加量が少ないほどC軸の配向性が高く、それ以上では添加量に関係なく一定の配向性を示している。

焼結体破断面のSEM写真の一部を図3.27に示した。MgO添加量が少ない場合は粒子が小さいが、添加量が増加するとともに、かなり大きな針状の β 相粒子が多数発達した組織を示すようになる。これはX線回折により求められた α 相の残留に対応していると思われ、やはり、完全に β 相化した安定な組織を有する焼結体の作製にはある程度のガラス相の存在が必要であると言える。それがMgO 5 wt%添加までの焼結体の破壊靱性が低く、ばらつきが大きいのに比べて、それ以上添加すれば破壊靱性が急速に増加する原因と考えられる。なお、MgO添加量とともにビッカース硬度が低下するのは、 β 相やガラス相に比べて α 相の硬度が高いということより説明される²⁰⁾。

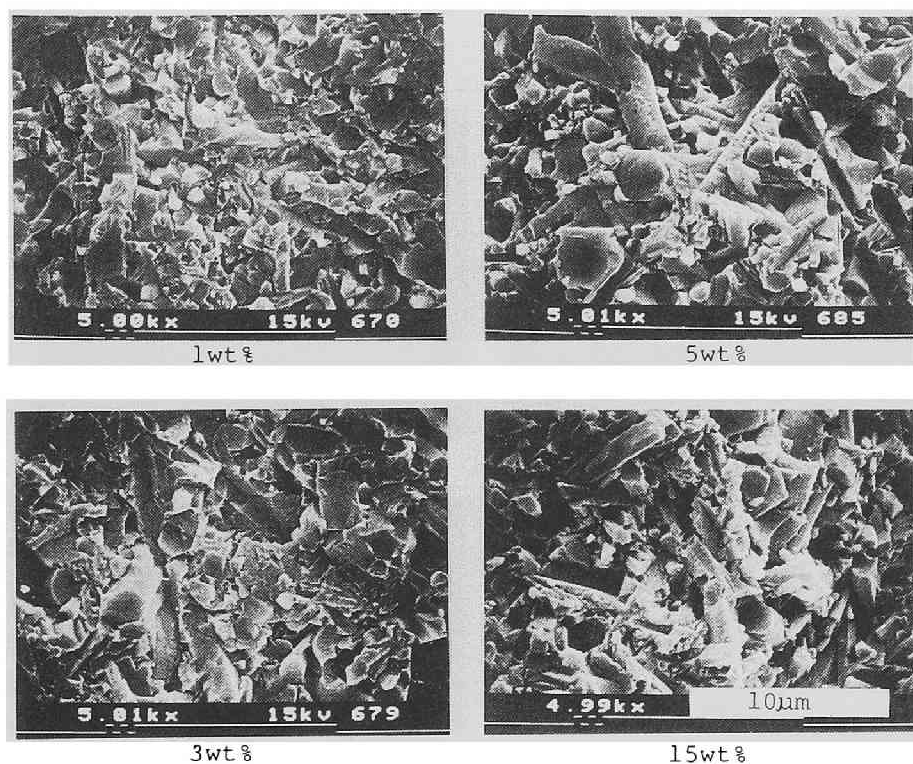


図3.27 Si_3N_4 焼結体破断面のSEM観察

図 3. 28 摩擦係数、
比摩耗量のMgO
添加量による変化

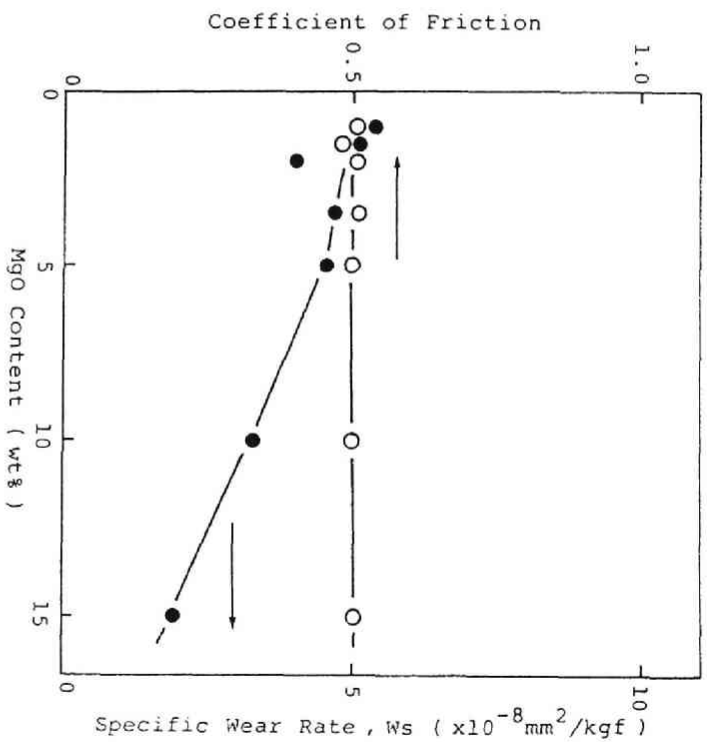
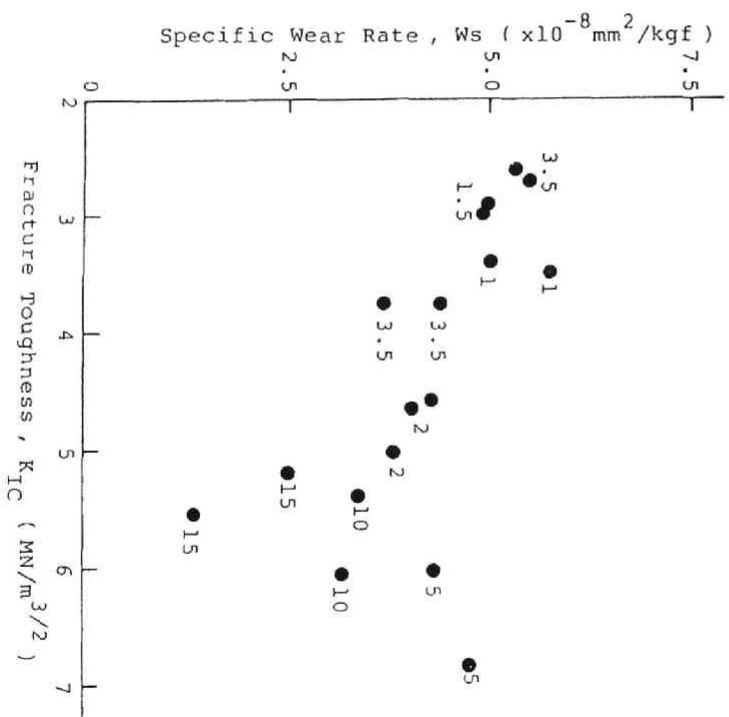


図 3. 29 破壊靱性
 K_{IC} と比摩耗量と
の関係



3.2 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法で測定された摩擦係数 μ と比摩耗量 W_s のMgO添加量による変化を図3.28に示した。摩擦係数はMgO添加量によらず、ほぼ $\mu = 0.6$ 程度で一定である。一方、比摩耗量は5 wt%添加までは試料によるばらつきが大きいものの、 $W_s = 5 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度で一定であるのに対し、それ以上ではMgO添加量の増加に伴いかなり減少していく。

特にMgO 5 wt%添加までの試料の比摩耗量は大きくばらついているが、同様に大きなばらつきを示した破壊靱性との関係を調べたのが図3.29である。この図はふたつの部分に分けられると思われる。5 wt%までのMgO添加量が少ない試料では、明らかに負の相関が認められ、破壊靱性が高いほど比摩耗量が低くなっている。これは摩耗も真実接触部における微小な破壊の一種であり、破壊に対する耐性を表わす破壊靱性が高いほど、耐摩耗性にも優れていること

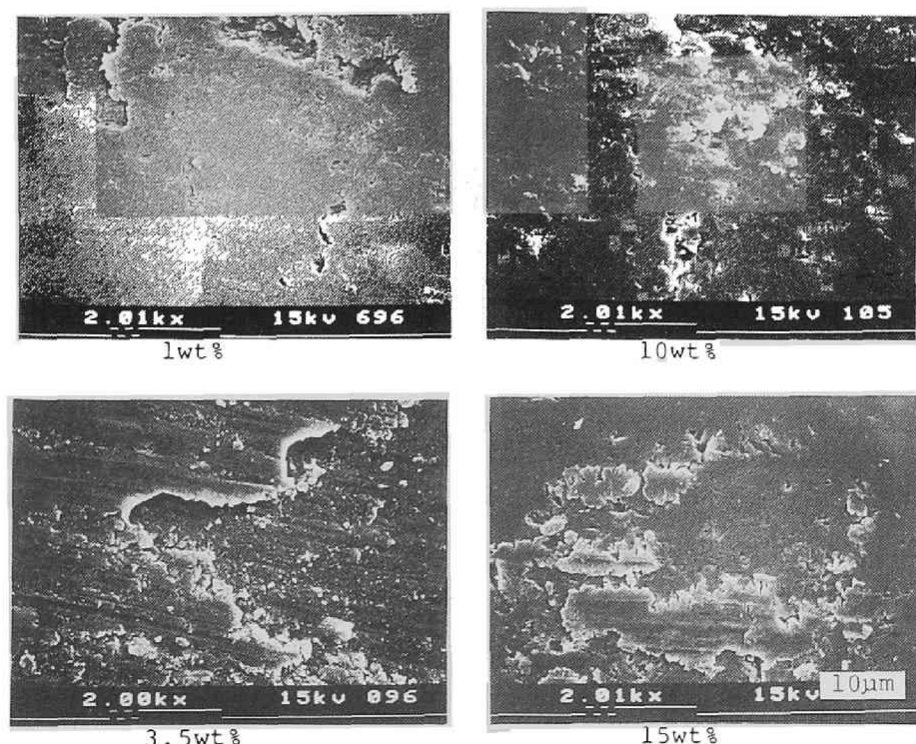


図3.30 Si₃N₄試料の摺動面の様子

を示している。一方、MgO添加量が5 wt %を越えると、比摩耗量は破壊靱性よりもむしろMgO添加量に大きく支配されているように思われる。完全に β 相化している試料では、 Si_3N_4 結晶粒子そのものよりも、結晶粒子を結びつけているガラス相の量や特性が摩耗に大きな影響を与えているのかもしれないと推定される。

摩耗の様子を検討するために、ピン試料摺動面のSEM観察を行なった。図3, 30に示すように、MgO添加量5 wt %を境にして明らかな相違が認められる。すなわち、5 wt %までは破壊靱性に支配されるような、摺動面が局所的な破壊により摩耗している様子が観察される。ところが、それ以上の添加量ではかなり平坦な摺動面であり、そこに疲労的に粒界クラックが進展して摩耗している様子である。これが、破壊靱性よりも粒界ガラス相に関するMgO添加量が比摩耗量に大きな影響を与えている原因のひとつと考えられる。

4. 結 論

窒化ケイ素のホットプレス焼結において、焼結助剤として添加するMgOの添加量が焼結体の物理的特性および摩擦・摩耗特性に及ぼす効果について検討した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) 温度1800°C、圧力300kgf/cm²の条件で60分間ホットプレスすれば、MgO添加量1～15wt %の範囲でほぼ密な焼結体を得ることができた。MgO添加量とともに β 相化が急速に進み、3 wt %以上添加した焼結体では完全に β 相のみとなった。

(2) 破壊靱性は5 wt %添加まではばらつきが大きく、それ以上の添加量に比べてかなり低い値であった。また、ビッカース硬度は5 wt %添加まで単調に減少し、それ以上では一定となった。

(3) 摩擦係数はMgO添加量によらずほぼ一定であるが、比摩耗量は5 wt %添加まではばらつきが大きく、それ以上ではMgO添加量とともにかなり減少した。

(4) MgO 5 wt %添加までの焼結体では、破壊靱性と比摩耗量の間に負の相関が認められ、摩耗の原因が微小な破壊と考えれば説明される。MgO 5 wt %

を越えると、比摩耗量はMgO添加量に支配されるが、これは粒界ガラス相の量や特性が摩耗に大きく影響しているためと思われる。

[第3章 参考文献]

- 1) H.M.Dalal, Y.P.Chiu and E.Rabinowicz, ASLE Trans., 18, 211 (1975)
- 2) R.N.Katz and J.G.Hannoosh, Int.J.High Tech.Ceram., 1, 69 (1985)
- 3) 竹林博明, 小松通泰, 機械設計, 29(9), 84 (1985)
- 4) 衣笠比佐志, セラミックス, 18, 47 (1983)
- 5) 鈴木茂美, 工業材料, 31, 134 (1983)
- 6) 津谷裕子, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会編 (1979) P.75
- 7) R.Benzing, I.Goldblatt, V.Hopkins, W.Jamison, K.Mecklenburg and M.Peterson, "Friction and Wear Devices", ASLE (1976) P.1
- 8) 花沢孝, "セラミックスの機械的性質", 窯業協会編 (1979) P.85
- 9) G.G.Deeley, J.M.Herbert and N.G.Moore, Powder Met., 8, 145 (1961)
- 10) R.J.Lumby and R.F.Coe, Proc.Brit.Ceram.Soc., 15, 91 (1970)
- 11) G.E.Gazza, J.Am.Ceram.Soc., 56, 662 (1973)
- 12) A.Tsuge and K.Nishida, Am.Ceram.Soc.Bull., 57, 424 (1978)
- 13) 上野和夫, 樋端保夫, 窯業協会誌, 91, 409 (1983)
- 14) 岩佐美喜男, 桜本孝文, 樋端保夫, 大工試季報, 35, 82 (1984)
- 15) N.P.Suh, Wear, 25, 111 (1973)
- 16) 上垣外修己, 和田重孝, 機械の研究, 36, 567 (1984)
- 17) 角田和雄, 正田義雄, 機械設計, 32(13), 66 (1988)
- 18) 五戸康広, 大田博康, 小松通泰, 米屋勝利, "窯協年会講演予稿集", (1985) P.435
- 19) F.F.Lange, J.Am.Ceram.Soc., 56, 518 (1973)
- 20) C.Greskovich and G.E.Gazza, J.Mater.Sci.Letters, 4, 195 (1985)
- 21) T.Mah, K.S.Mazdiasni and R.Ruh, Am.Ceram.Soc.Bull., 58, 840 (1979)
- 22) W.A.Sanders and T.P.Herbell, J.Am.Ceram.Soc., 66, 835 (1983)

第4章 窒化ケイ素系複合焼結体の摩耗

前章の結果からも分かるように、摺動条件にもよるが窒化ケイ素の摩耗はかなり大きく、摩擦面材料や摺動材としての応用にはその摩耗特性の大幅な改善が望まれる。本章では耐摩耗性や潤滑性に優れた窒化ホウ素、窒化アルミニウム、および炭化ケイ素との複合化を検討する。

第1節 Si_3N_4 -BN 複合焼結体

1. 緒言

窒化ケイ素 (Si_3N_4) セラミックスは金属材料に比べて耐熱性、耐食性などに格段に優れていて、軸受などの摺動材として非常に有望である¹⁾。しかしながら、各種の方法で測定された Si_3N_4 焼結体の比摩耗量はかなりマイルドな摺動条件下でも $W_s = 10^{-7} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 前後であって²⁾、機械構造用セラミックスに求められている $W_s = 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ よりも約1桁高い値を示している^{3), 4)}。

セラミックスには、高温、高圧、高真空など、厳しい条件下での活用が期待されているので、通常の意味での潤滑剤の供給は不可能な場合が多く、固体接触における摩擦・摩耗を減少させる工夫が要求される⁵⁾。表面コーティングで潤滑性被膜を施すなどの方法もあるが^{6), 7)}、セラミックス自身に自己潤滑性を付与することが非常に有効、確実であると思われる⁸⁾。そのひとつの試みとして、高温での使用に耐える固体潤滑剤である六方晶窒化ホウ素 (BN) を Si_3N_4 に添加した Si_3N_4 -BN 系複合焼結体を作製すれば、ある程度の固体潤滑性が生ずるのではないかと考えた。 Si_3N_4 -BN 系焼結体については機械的性質や熱伝導を測定した報告はあるが^{9), 10)}、摩擦・摩耗特性についてはほとんど報告されていない。

本節では Si_3N_4 粉末に2~30wt%のBN粉末を添加し、ホットプレス法により複合焼結体を得た。各焼結体の組織やいくつかの機械的特性について検討し、同一材質間での摩擦・摩耗特性をピンオンディスク式試験機で測定したので、その結果について述べる。

2. 実 験

Si_3N_4 -BN系複合焼結体はホットプレス法により作製した。 Si_3N_4 粉末 (H.C.Starck社、LC-10) に まず焼結助剤としてMgO (和光純薬工業、試薬特級マグネシア) を5 wt%加えた。その粉末にBN (電気化学工業、GP) を2 wt%、5 wt%、10 wt%、20 wt%、30 wt%添加、およびBN無添加の粉末をエタノール中で24時間アルミナボールミル混合した。

ホットプレス条件は温度1800°C、圧力300kgf/mm²、30分保持と設定し、試料形状は40φ×7~8mmとした。各試料について、かさ密度、CSF法による破壊靱性、荷重1 kgfでのビッカース硬度などの物性測定を行なった。

各焼結体の摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法試験機で測定した。先端を半球状に仕上げたピン試料 (4×3×20mm) を同一材質のディスク試料 (40φ

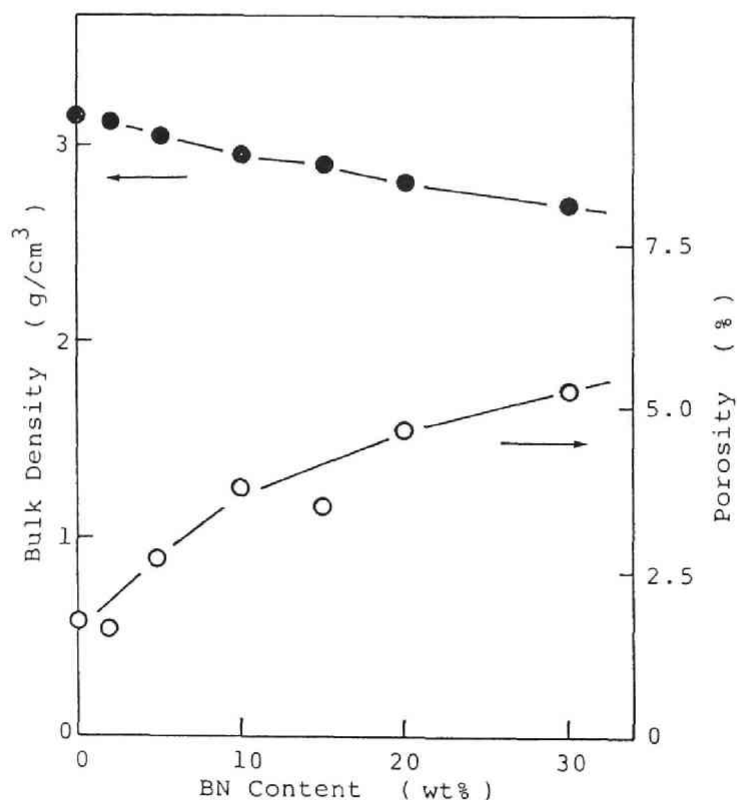


図4.1 かさ密度および気孔率のBN添加量による変化

×7mm) に対して摺動させた。荷重は1kgfに固定、摺動速度を1～8cm/sの範囲(摺動円直径30mm、回転数8～50rpm)で段階的に増加させた。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

各焼結体のかさ密度および気孔率のBN添加量による変化を図4.1に示した。BNの添加とともにかさ密度は低下し、逆に気孔率は増大していて、BNの添加が焼結体の密化を大きく阻害しているようである。図4.2に各焼結体の破断面のSEM写真を示したが、 Si_3N_4 粒子に比較してかなり大きな板状のBN粒子はそれ自身の焼結性も悪く、またまわりの Si_3N_4 粉末の焼結にも悪影響を及ぼしていると考えられる。

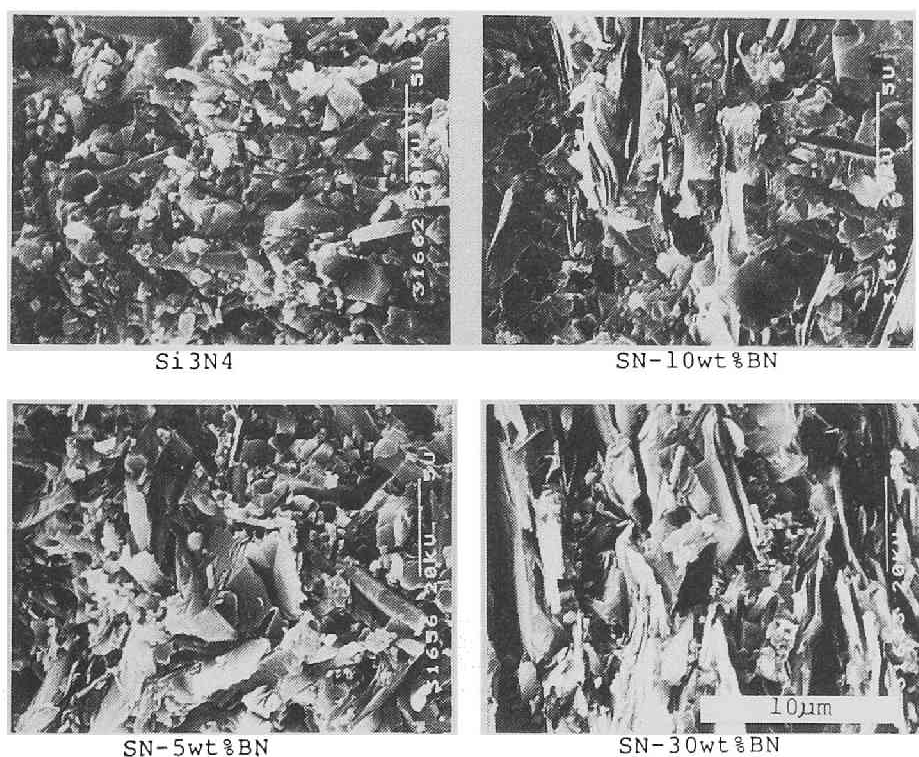


図4.2 Si_3N_4 -BN複合焼結体破断面のSEM観察

図 4. 3 破壊靱性
 K_{IC} の B N 添加量
 による変化

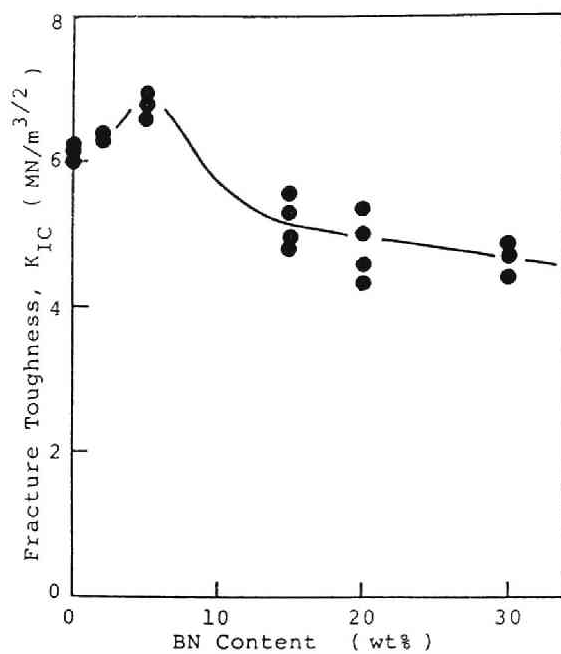
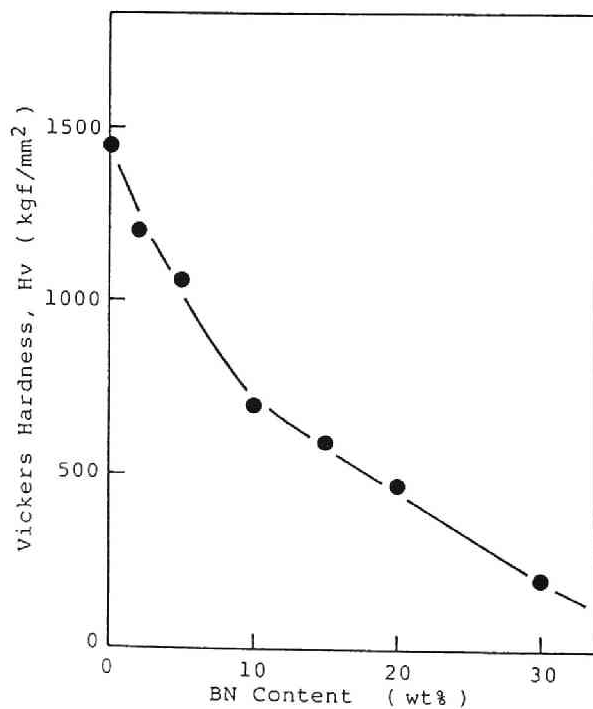


図 4. 4 ビッカース
 硬度 H_v の B N 添加
 量による変化



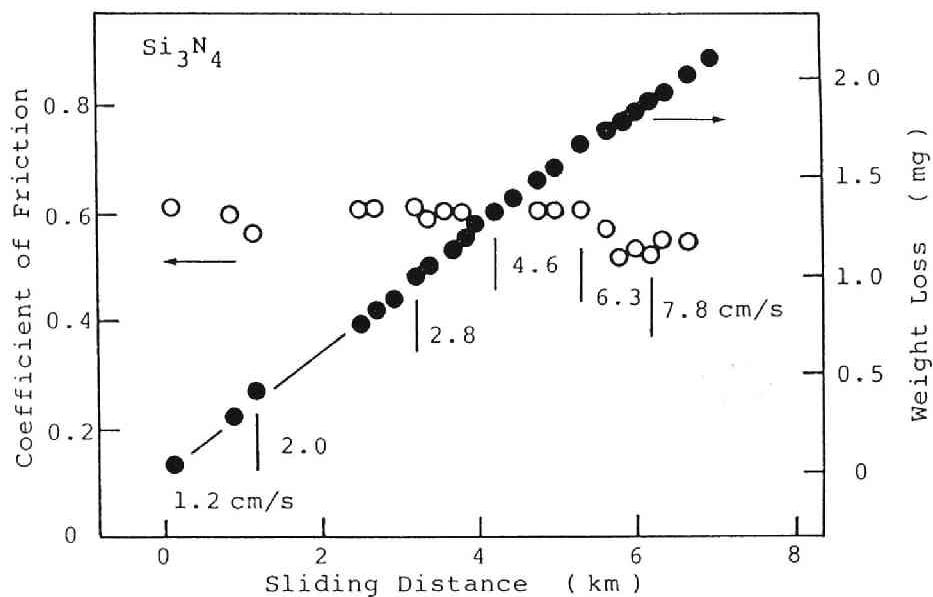


図 4. 5 Si_3N_4 単味の摺動試験結果

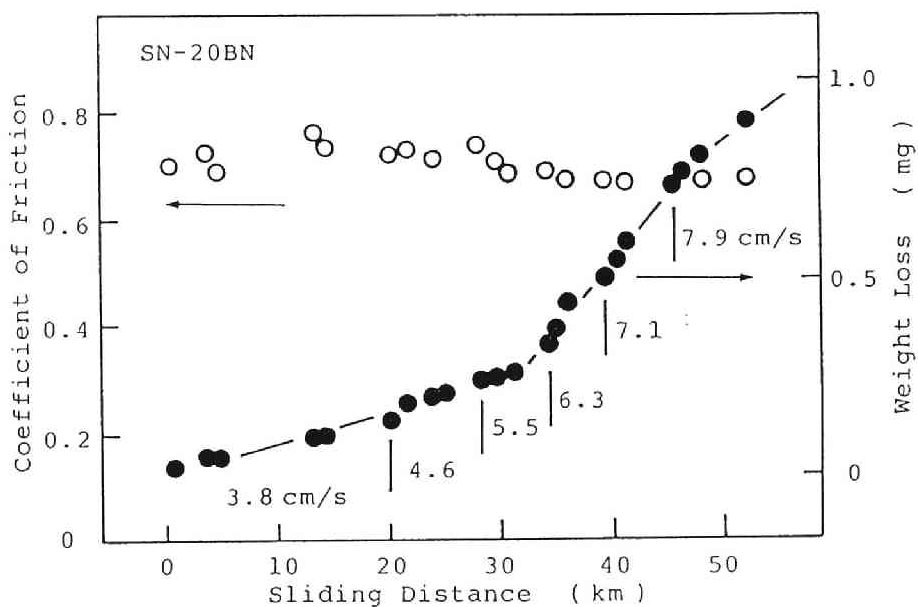


図 4. 7 Si_3N_4 -20wt% BN 焼結体の摺動試験結果

図4.3に各焼結体の破壊靱性 K_{IC} を示した。BN 5 wt%添加にピークが認められ、これはBN粒子がクラックの進展をある程度阻止する効果を有していることを示している。しかし、BN 10 wt%以上の添加では逆に緻密化の不足により破壊靱性は低下していると思われる。

ビッカース硬度 H_v の変化を図4.4に示したが、BNの添加により焼結体の硬度は急速に低下している。BN粒子が本来非常に軟らかいこと、および気孔率の増大が原因と考えられる。それゆえ、 Si_3N_4 -BN複合体は高硬度が要求されるアブレーシブな条件下の摺動材料には適さないと言える。

3.2 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法によりBN無添加の Si_3N_4 焼結体同一材質間について、摺動速度を1～8 cm/sの範囲で段階的に増加させて測定した結果が図4.5である。摩擦係数は $\mu = 0.6$ 程度で一定であり、ピン試料の重量減少は摺動距離

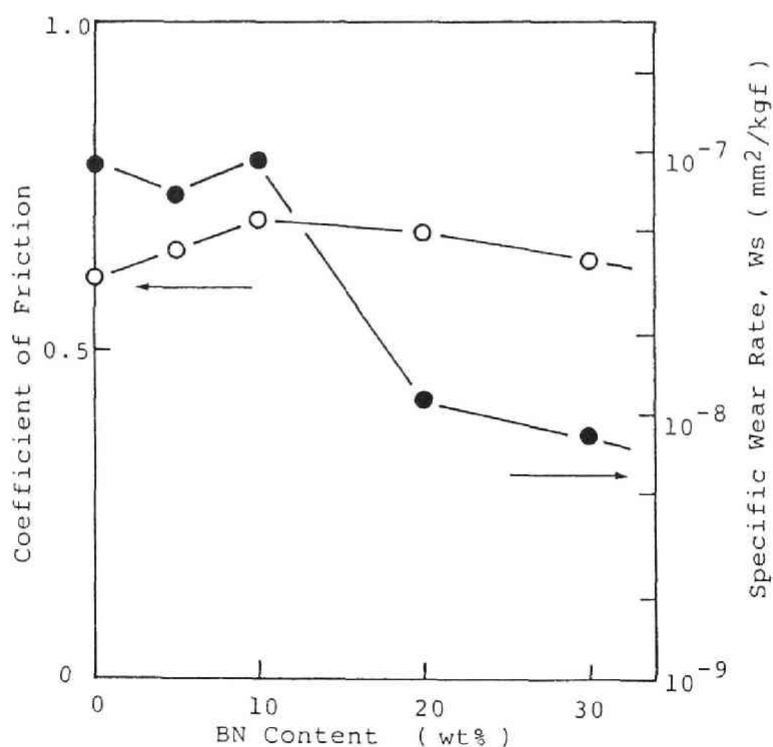


図4.6 Si_3N_4 -BN複合焼結体の摩擦係数、比摩耗量の変化

にほぼ比例している。この直線の傾きから比摩耗量が $W_s = 9.1 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ と計算される。

このようにして測定された Si_3N_4 -BN 系焼結体の摩擦係数および比摩耗量を図 4. 6 に示した。摩擦係数は BN を添加してもあまり変化せず、いずれも $\mu = 0.6 \sim 0.7$ の範囲であった。一方、比摩耗量は BN 10wt% までの添加では $W_s = 10^{-7} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度でほとんど変化がないけれども、20wt% 以上添加すれば $W_s = 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ と約 1 桁低下していて、BN 添加の効果が顕著である。

BN 10wt% までの添加では図 4. 5 の無添加の場合と同様に摺動速度にかかわらず摩耗量は摺動距離にほぼ比例していた。ところが 20wt% 以上の添加では図 4. 7 に示すように、摺動速度 5 ~ 6 cm/s から若干摩耗が増加する傾向が認められた。なお、図 4. 6 の比摩耗量は大きい方の傾きより求めている。

このような比摩耗量の摺動速度依存性はもう少し検討する必要があるが、た

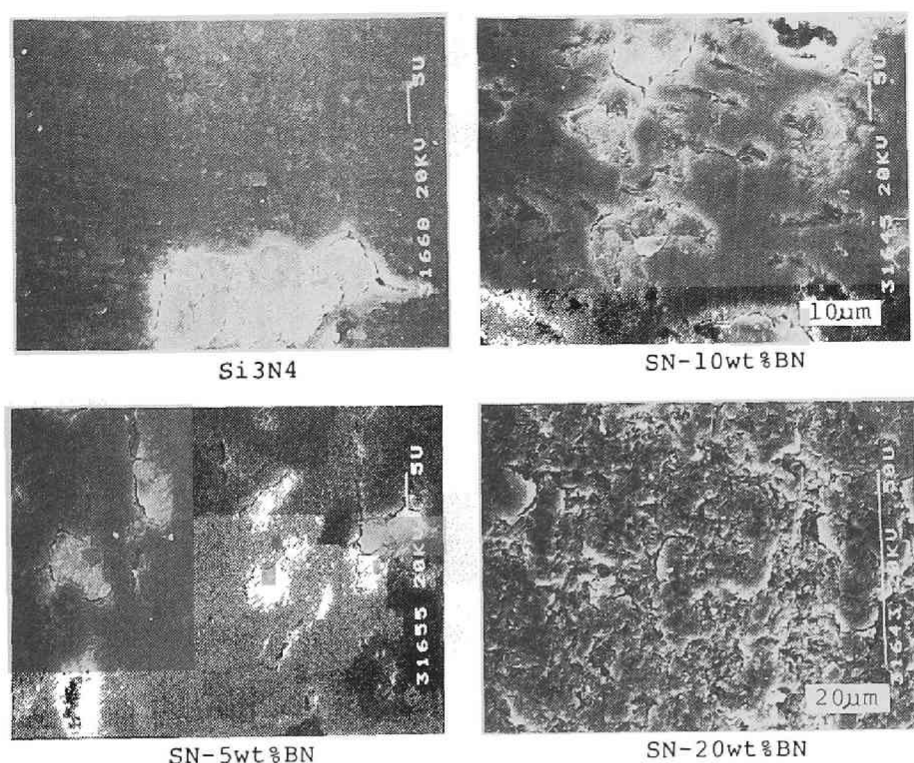


図 4. 8 Si_3N_4 -BN 複合焼結体の摺動面の様子

ぶん次のように説明できるであろう。摺動速度が増加すると摺動面に働く瞬間的な応力も増加すると考えられる。摺動面での微小な疲労破壊により摩耗が進行するが²⁾、ち密化の不足により硬度や破壊靱性が低下している焼結体では、特に摺動速度の影響を受けやすいと推定される。

3.3 BNの固体潤滑効果

各焼結体の摺動面のSEM写真を図4、8に示した。 Si_3N_4 単味の焼結体では非常に凹凸の少ない滑らかな摺動面である。BN 10wt%まで添加の焼結体でもかなり滑らかな面ではあるが、いくらかのクラックが観察され、おそらく、 Si_3N_4 とBNの境界にクラックが発生していると思われる。この程度までのBN添加ではBN粒子は相互に孤立していて Si_3N_4 中に固く埋め込まれた状態と考えられる。そのため、BN粒子の固体潤滑性はほとんど発揮されず、摩擦係数、比摩耗量とも無添加の焼結体とほとんど同一である。

ところが、BN 20wt%以上を添加すれば、BN粒子がかなり連続的に分布するようになり、固体潤滑性を発揮するのに十分なBNが摺動面に供給され则认为られる。BNの添加により比摩耗量は約1桁改良されているが、摩擦係数はほとんど変化していない。BN添加により焼結体の硬度、破壊靱性が低下しているので摺動面に激しい凹凸、クラックが発生し、それが摩擦抵抗になるのが原因と思われる。

4. 結 論

ホットプレス法により2～30wt%のBNを添加した Si_3N_4 -BN系複合焼結体を作製し、その機械的特性および摩擦・摩耗特性について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) BNの添加とともに焼結体のかさ密度は低下し、気孔率は増大した。
- (2) 焼結体の破壊靱性はBN 5 wt%添加でピークを示し、それ以上では減少する。一方、焼結体のビッカース硬度はBNの添加により急速に低下する。
- (3) 摩擦係数はBN添加によりほとんど変化しないが、比摩耗量はBN 20wt%以上添加で約1桁改良された。

(4) BNが固体潤滑性を発揮するには、かなり多量に添加され、連続的に分布していなければならないと思われる。

第2節 Si_3N_4 - AlN 複合焼結体

1. 緒 言

窒化アルミニウムは第5章第2節で述べるように、窒化ケイ素に比べて耐摩耗性に優れ、摩擦係数も低い。前節の Si_3N_4 - BN 系複合焼結体に続いて、本節ではこの窒化アルミニウムの添加による摩擦・摩耗特性の改善を試みた。

前節と同様に、 MgO を焼結助剤として、 Si_3N_4 - AlN 系複合焼結体をホットプレス法により作製し、その硬度や破壊靱性などの機械的特性、およびピンオンディスク法により摩擦・摩耗特性を測定した。

2. 実 験

窒化ケイ素(Si_3N_4)の原料粉末には、H.C.Starck社のLC-10(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ 、 α 相含有率94%)を、窒化アルミニウム(AlN)には東芝セラミックス社の高純度粉末(平均粒径 $3\mu\text{m}$)を用いた^{11), 12)}。 Si_3N_4 に AlN を0~50wt%加え、さらに焼結助剤として MgO を5wt%添加し、エタノール中でボールミル混合を行ない、出発原料とした。ホットプレスの条件は温度1800℃、圧力300kgf/cm²、60分間保持、試料形状は $20\times 40\times 8\text{mm}$ である。各複合割合について3~4個の試料を作製し、そのかさ密度(アルキメデス法)、破壊靱性(CSF法)、ビッカース硬度(荷重5~20kgf)などをまず測定した。

各試料の摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法により評価した。本節では高荷重用の試験装置(高千穂精機、TRHS-200型)を使用した。バランスをとるため2本のピン試料($4\times 3\times 20\text{mm}$)を図4.9のようにピンホルダーに固定し、相手ディスクに押し付ける。荷重はペロフラムタイプの空気圧シリンダーにより加えられ、通常は10kgf、低強度の試料には3kgfを用いた。ディスクは40~80rpmで回転駆動され、ピンの間隔が25mmであるので、摺動速度は5~10cm/sとなる。総回転数3000回、距離にして約240mの摺動によるピン試料の重量減少を精密天秤で測定し、比摩耗量 W_s を求めた。なお、相手ディスク材にはホットプレス法による炭化ケイ素(SiC)および窒化ケイ素(Si_3N_4)を用いた。

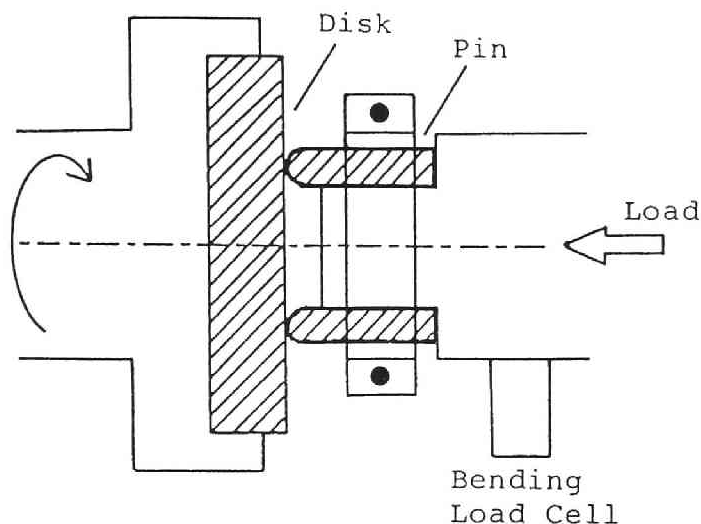


図 4. 9 ピンオンディスク法試験装置の摺動部

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

複合焼結体のかさ密度の AlN 添加量による変化を図 4. 10 に示した。図中の破線は、 Si_3N_4 の密度を 3.19g/cm^3 、AlN を 3.26g/cm^3 、MgO を 3.58g/cm^3 として単純に各成分の割合から計算された理論密度である。AlN の添加量が 10wt% まではほぼ理論密度まで密化しているが、20wt% になると少し気孔率が高くなり、30wt% 以上ではまだ 25% 近くも気孔が残っていて、多量の AlN 添加が密化を阻害していると言える。

CSF 法で測定された破壊靱性 K_{IC} の変化が図 4. 11 である。 Si_3N_4 単味では $K_{IC} = 6\text{MN/m}^{3/2}$ 近くの値を示すが¹³⁾、AlN 添加量とともに急速に減少し、30wt% 以上では $K_{IC} = 2\text{MN/m}^{3/2}$ 以下となる。次に複合焼結体のビッカース硬度 H_v の変化を図 4. 12 に示した。硬度はかさ密度と密接に関係しているようであり、20wt% までの AlN 添加では Si_3N_4 単味とおなじ $H_v = 1500\text{kgf/mm}^2$ 程度であるが、それ以上の添加量では $H_v = 500\text{kgf/mm}^2$ 以下と非常に低い値となる。これらの結果から判断すると、AlN を 30wt% 以上添加すると、かさ

密度が大幅に低下し、同時に破壊靱性、硬度も非常に低くなるので、特殊な場合を除いて摺動面材料などとしての応用は困難であると思われる。

複合化による結晶相の変化を検討するために各焼結体のX線回折を行なった。。AlN添加量とともに Si_3N_4 は β 相よりも α 相の割合が高くなり、また、AlN原料粉末はウルツ鉱型の結晶構造であるが¹⁴⁾、複合体ではAlNのPseudopolytype 16Hのみが検出された¹⁵⁾。これらの結果を半定量化するために、 Si_3N_4 の $\alpha(210)/\beta(210)$ 、および16H(110)/ $\beta(210)$ 回折線強度比のAlN添加量による変化を図4、13に示した。2wt%までのAlN添加では Si_3N_4 は完全に β 相化しているが、それ以上の添加量では相転移していない α 相の割合が急速に増加していくのが分かる。 Si_3N_4 粒子の間に添加されたAlNが割り込むことにより、 Si_3N_4 の焼結機構であるとされる $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移に貢献する液相量を相対的に減少させ、それが同時にち密化をも妨げていると考えられる。10wt%ぐらいまでのAlNは粒界ガラス相や Si_3N_4 に固溶するなどで取り込ま

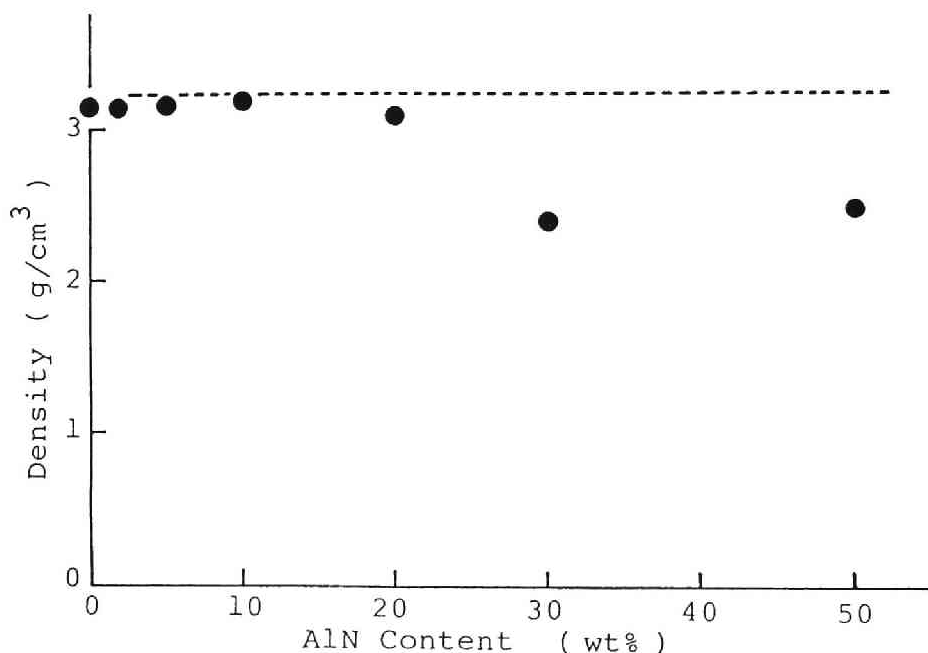


図4.10 試料かさ密度のAlN添加量による変化、
破線は理論密度を表わす

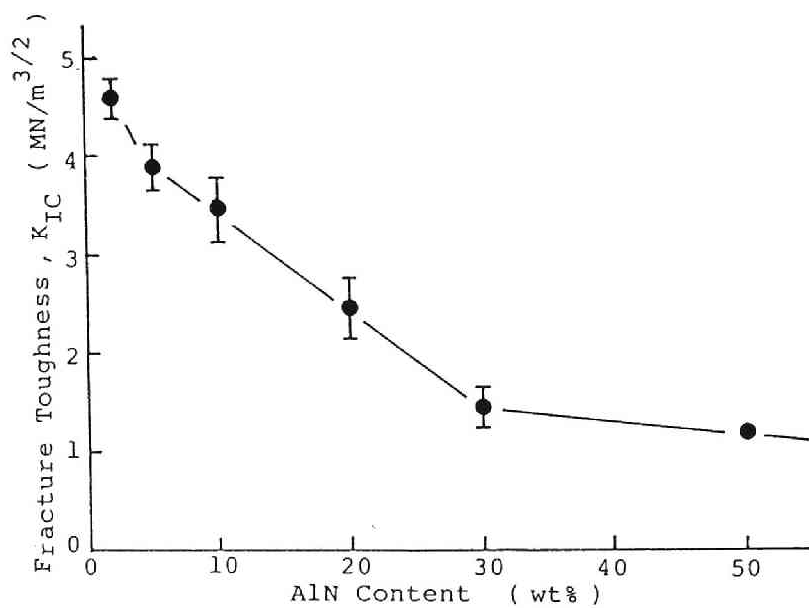


図 4 . 11 破壊靱性 K_{IC} の AlN 添加量による変化

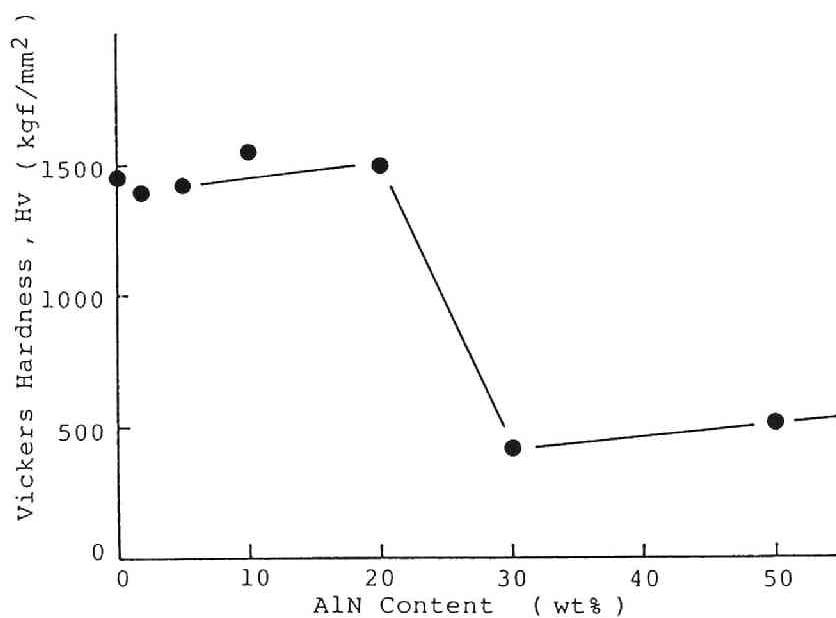


図 4 . 12 ビッカース硬度 Hv の AlN 添加量による変化

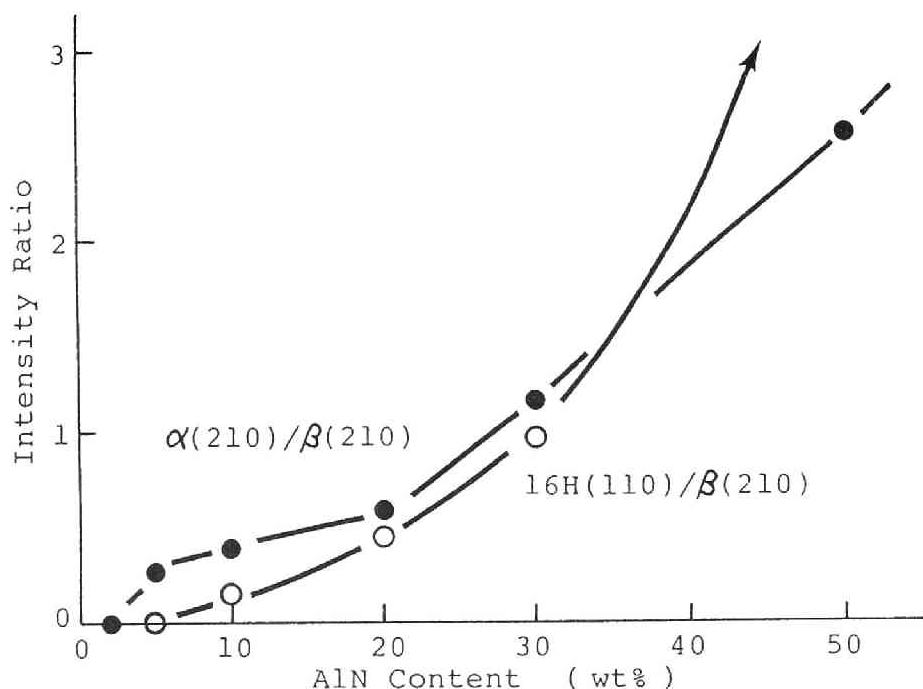


図4.13 Si_3N_4 の $\alpha(210)/\beta(210)$ 、および $16H(110)/\beta(210)$
回折線強度比のAlN添加量による変化

れるが、それ以上になると酸化物などと反応したPseudo-polytype 16Hとして存在し、添加量が30wt%を越えると急速に増加していくようである。

複合焼結体の破断面のSEM写真の一部を図4.14に示した。AlN 5wt%添加ぐらいまでは Si_3N_4 焼結体に特徴的な β 相の針状粒子が発達した組織を示している。ところが、AlN添加量が増加するとともに、X線的にも β 相が減少していくが、それに対応して針状粒子が消滅し、 Si_3N_4 の α 相やAlNと思われる等方的な粒子が多くなっている。特に30wt%以上では粒子間に多数の気孔が認められ、低いかさ密度や破壊靱性、硬度を説明していると思われる。

3.2 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法で測定された摩擦係数、比摩耗量のAlN添加量による変化を、SiCディスクに対する場合を図4.15に、 Si_3N_4 ディスクの場合を



図 4. 14 Si₃N₄-AlN 複合焼結体破断面のSEM観察

図 4. 15 SiC デ
イスクに対する
摩擦係数、比摩
耗量の変化

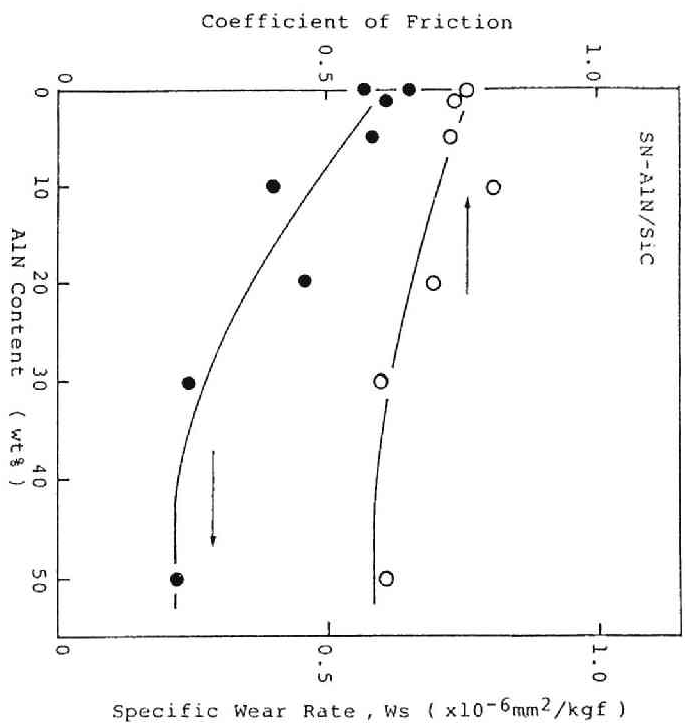


図 4. 16 Si₃N₄
デイスクに対す
る摩擦係数、比
摩耗量の変化

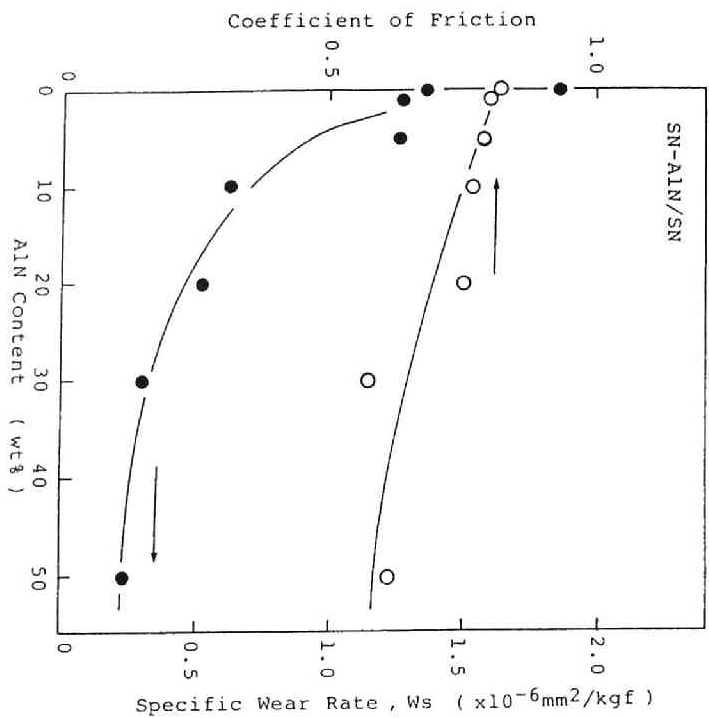


図4. 16にそれぞれ示した。摩擦係数はいずれの場合もAlN添加量とともに若干低下している。比摩耗量に関しては、5wt%添加までは Si_3N_4 単体とほとんど変わらないが、10wt%以上添加すれば、SiCディスクで3割程度、 Si_3N_4 では5割近くも減少している。AlN添加による摩耗特性改善の効果は顕著であり、やはり、AlN自身の低い比摩耗量の影響が大きいと思われる。なお、かさ密度や破壊靱性、ビッカース硬度が低いAlN 30wt%以上添加の試料は強度的にも弱く、荷重10kgfでは摺動実験中に破損することが多かったので、荷重を3kgfに下げて測定している。

以上の結果から、機械的および摺動特性の点で最適なのは Si_3N_4 に10~20wt%のAlNを添加した複合焼結体という結論になる。しかしながら、焼結助剤、焼結条件などの改良により、より多量のAlNを含む密な焼結体が得られれば、より低い比摩耗量を示すことも期待される。

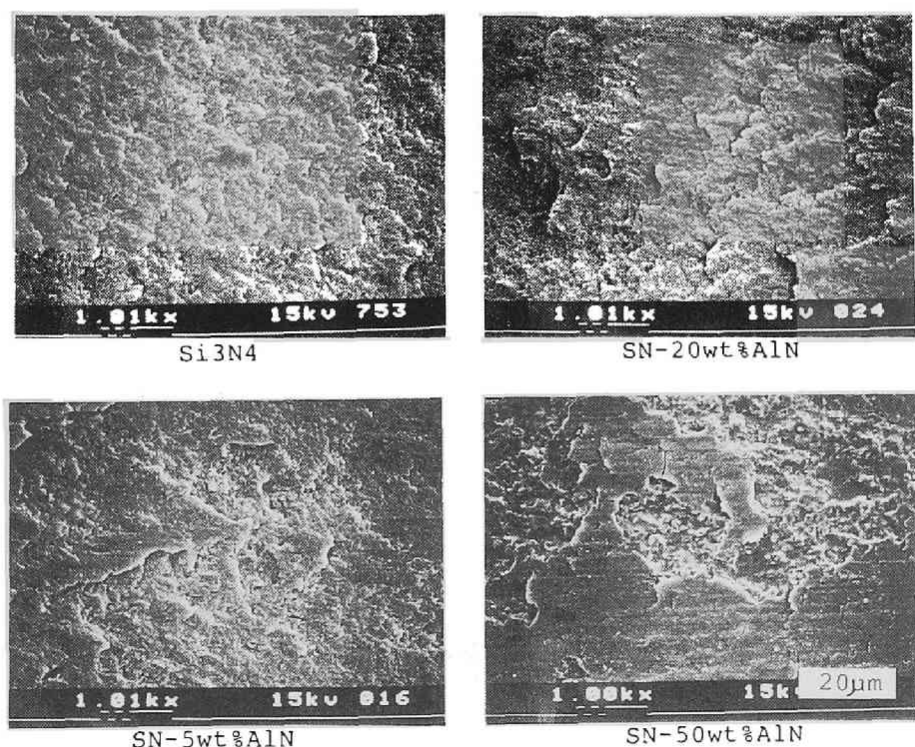


図4. 17 Si_3N_4 -AlN複合焼結体摺動面の様子

SiCディスクに対する各試料の摺動面の様子を図4.17に示した。AlN添加量が少ない試料では多数のクラックが観察され、脆性破壊的な摩耗状態と思われる。AlN添加量が増加していくと、50wt%の試料にみられるように、非常に滑らかで何かが付着したような部分が出現する。AlN粒子を含む摩耗粉はSiCやSi₃N₄よりも軟らかいので、摺動面に再び押し固められたような状態で固体潤滑的な役割を果たし、摩耗の低下に貢献しているのではないかと推定される。

4. 結 論

窒化ケイ素に50wt%までの窒化アルミニウムを添加した複合焼結体を、MgOを焼結助剤としてホットプレス法により作製し、その機械的および摩擦・摩耗特性を検討した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) AlN添加量10wt%まではほぼ理論密度まで密化するが、それ以上では気孔率が高くなる。AlN添加により、Si₃N₄の $\alpha \rightarrow \beta$ 相転移が妨げられ、AlN自身はPseudo-polytype 16Hに転移する。

(2) 複合焼結体の破壊靱性はAlN添加量とともに急速に減少する。ビッカース硬度はAlN添加量20wt%まではSi₃N₄単体と同程度の値を保っているが、それ以上添加すると非常に低下する。

(3) 摩擦係数はAlN添加量とともに若干低下し、一方、比摩耗量は10wt%以上のAlN添加により、SiCディスクで3割程度、Si₃N₄では5割近くも減少し、AlN添加による摩耗特性改善の効果は顕著である。

第3節 Si_3N_4 - SiC 複合焼結体

1. 緒 言

窒化ケイ素セラミックスは高強度、高靱性なので、粉体衝突などによるアブレーション、エロージョン摩耗には強いが、固体同士が擦り合わされる摺動摩耗には意外と弱いことが知られている²⁾。自己潤滑性を有する窒化ホウ素や窒化アルミニウムの添加については前節までで検討し、摺動摩耗特性の改善に有効であることを明らかにした。しかし、複合化により焼結体の硬度がかなり低下し、耐アブレーション性が損われる危険性がある。窒化ケイ素よりも高硬度である炭化ケイ素を添加した複合焼結体では、そのような心配が少なく、優れた特性が期待される。炭化ケイ素の粒子分散やウイスキー添加による窒化ケイ素強化の報告はあるが¹⁶⁾⁻¹⁹⁾、摩耗特性に言及したものは少ないようである。

本節では、ホットプレス法により複合焼結体を作製し、その摺動摩耗特性をピンオンディスク法により、またアブレーション摩耗を固定ダイヤモンド砥粒に対する研削試験により調べた。

2. 実 験

窒化ケイ素 (Si_3N_4) の原料粉末はH.C.Starck社製のLC-10を、炭化ケイ素 (SiC) はイビデン(株)製のベータランダムウルトラファイン(平均粒径 $0.3\mu\text{m}$ 、純度98%以上)を使用した。 Si_3N_4 に0~50wt%の SiC を添加し、それに焼結助剤として5wt%の酸化イットリウム (Y_2O_3 、三菱化成工業、純度99.9%) および2wt%のアルミナ (Al_2O_3 、Linde 0.3A、純度99.98%) を加えて、エタノール中でボールミル混合を行なった²⁰⁾。

焼結は高周波加熱によるホットプレス法により行なった。試料形状は $20\times 40\times 8\text{mm}$ であり、ホットプレス条件は温度 1850°C 、圧力 300kgf/cm^2 、保持時間60分とした。

摺動摩耗はピンオンディスク法により大気中、常温で測定した。相手ディスクには市販の炭化ケイ素(密度 3.17g/cm^3 、ビッカース硬度 2600kgf/mm^2)を用い、荷重は 1kgf 、摺動速度は約 18cm/s (摺動円直径 46mm 、回転数 75rpm)とし

た。アブレーション摩耗はダイヤモンド砥石（砥粒SD140番）による研削試験で測定した。荷重130gf、摺動速度1.26m/s、水潤滑とし、試験片エッジ部の摩耗痕切片から摩耗体積を求めた。

3. 結果と考察

複合焼結体のかさ密度のSiC添加量による変化を図4. 18に示した。いずれの試料も理論密度（図中の破線）の99%以上まで密化していることが分かる。なお、SiC 50wt%については、1850℃でホットプレスすると試料にクラックが生じたので、1800℃で作製した試料（図中○印）を以下では使用した。この試料も98%程度の相対密度に到達している。図4. 19は試料破断面の走査型電子顕微鏡（SEM）写真である。Si₃N₄単味やSiC添加量の少ない試料ではかなり大きく成長した粒子からなる組織であるのに対し、SiC添加量が

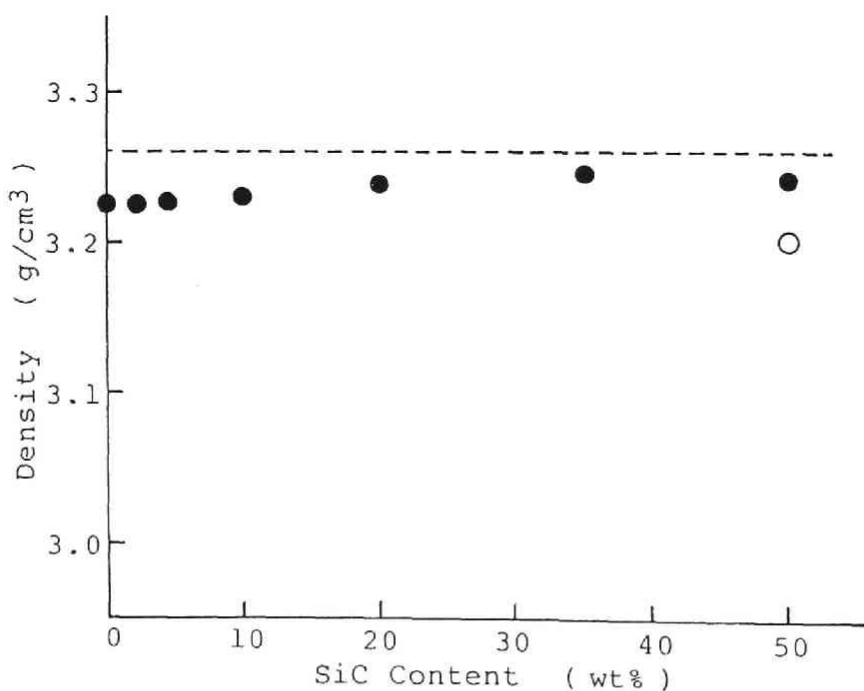


図4. 18 試料かさ密度のSiC添加量による変化

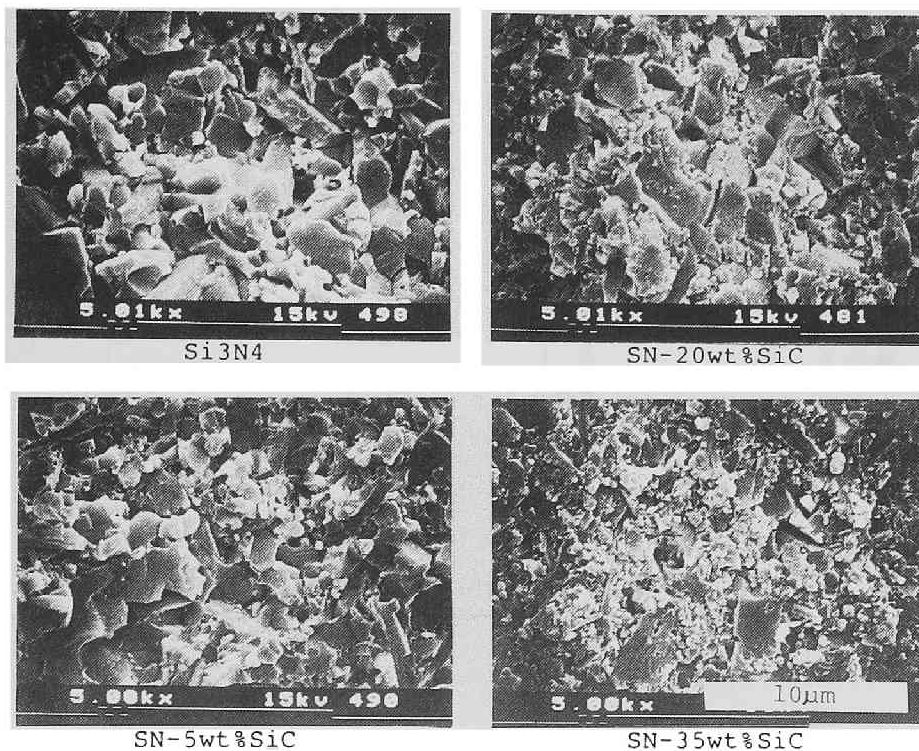


図4.19 Si_3N_4 - SiC 複合焼結体破断面のSEM観察

多くなると大きな粒子間に小さな粒子が残存しているようになる。各試料のX線回折によれば、 Si_3N_4 は完全に α 相から β 相に転移しているが、 SiC は原料の β 相のままである。1850°Cというホットプレス温度では焼結、粒子成長するのは Si_3N_4 のみであって、 SiC はほとんど変化しないと考えられる。従って、この組織中の小さな粒子は微細な SiC 粒子がそのまま残っていると推定できる。

複合焼結体の破壊靱性 K_{IC} の変化を図4.20に、またビッカース硬度 H_v の変化を図4.21に示した。複合体の硬度は SiC 添加量とともに直線的に増加している。しかし、その増加割合は SiC の硬度から期待されるほどのものではなく、硬度を支配する圧子下の変形挙動がそれほど変化しないことを示しているのかもしれない。なお、同様な結果がG.Greskovich等によっても報告されている²¹⁾。一方、破壊靱性は SiC 添加により若干低下している。破壊靱性は

図4.20 破壊靱性
 K_{IC} のSiC添加
 量による変化

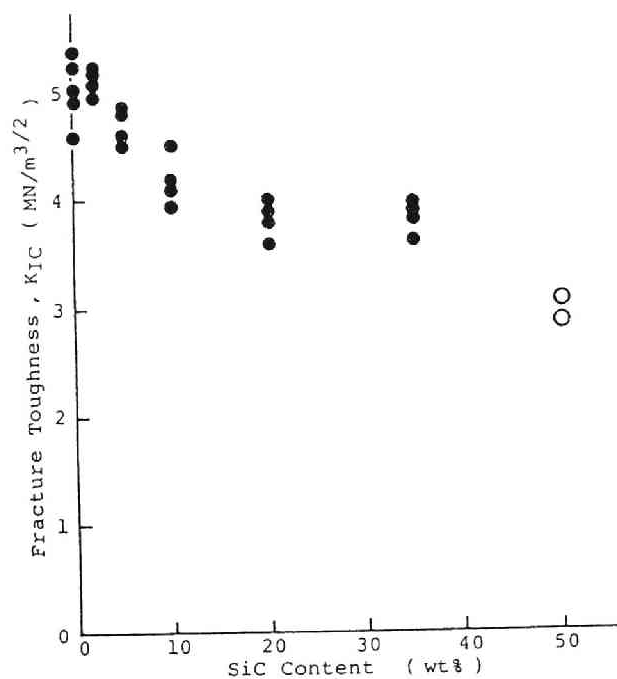
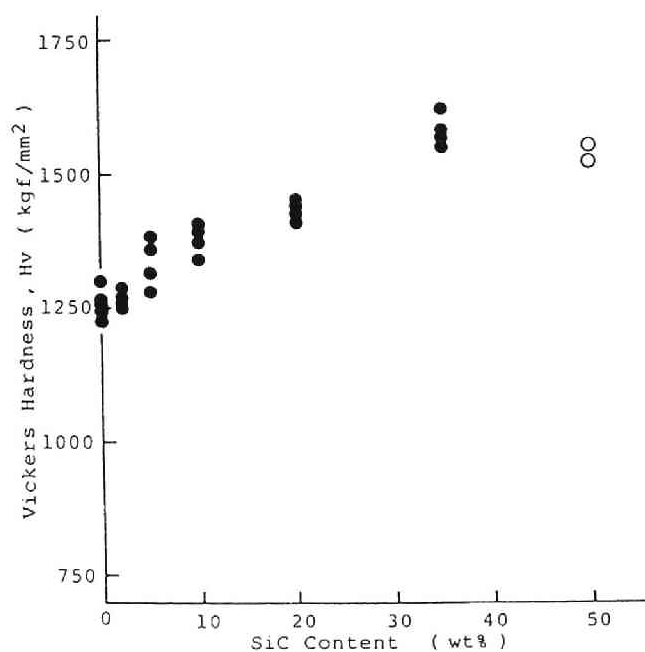


図4.21 ビッカース
 硬度HvのSiC
 添加量による変化



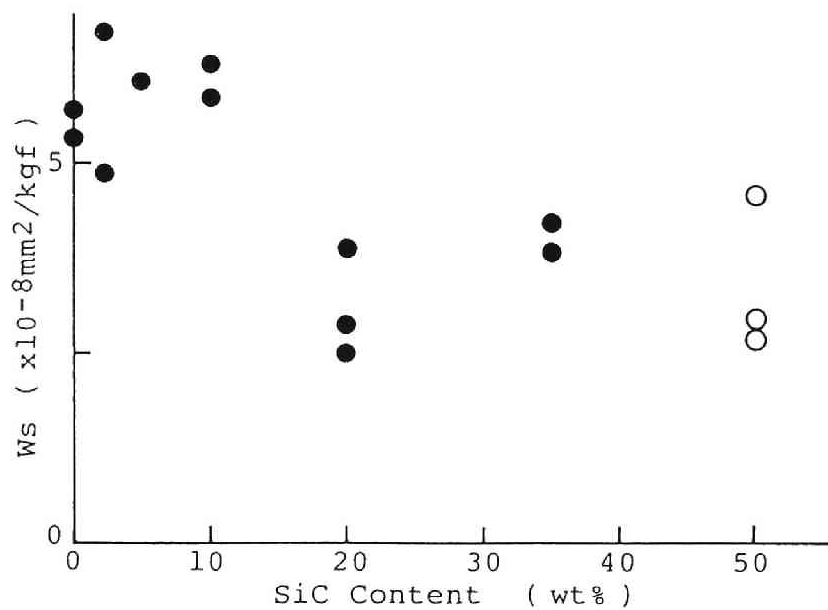
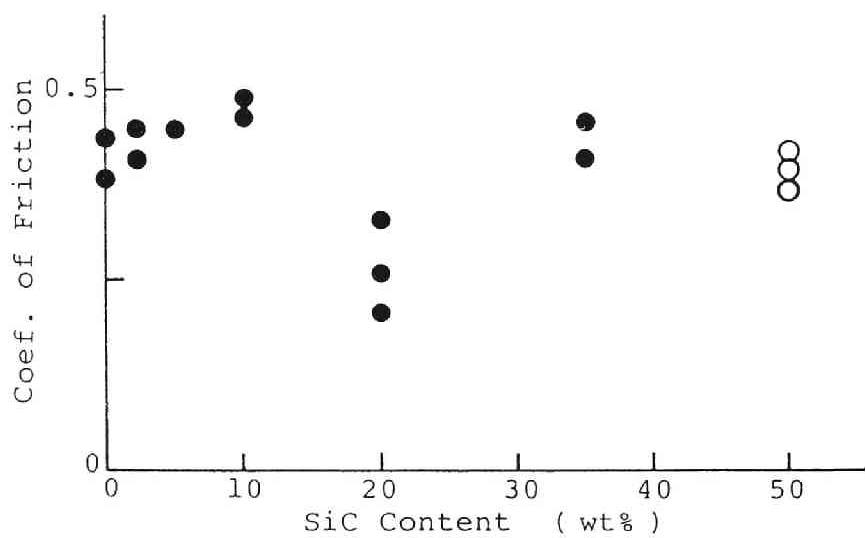


図 4. 22 ピンオンディスク法による摩擦係数、比摩耗量
SiCディスク、P = 1 kgf、V = 18cm/s

SiC ウィスカーを添加すれば増加するが、SiC 粒子の場合は変化しないかむしろ低下することが多い^{16)・22)}。特に本実験のようにSiCが微粒であれば、クラック先端の偏向などの効果は少なく、逆に組織の不均一などが原因となって破壊靱性が低下すると思われる。

摺動摩耗試験の結果が図4.22である。SiCの添加量が10wt%までは、摩擦係数が $\mu = 0.4$ 前後、比摩耗量が $W_s = 6 \times 10^{-8} \text{mm}^3/\text{kgf} \cdot \text{mm}$ 程度であり、 Si_3N_4 単味とほとんど変化がない。しかし、SiCを20wt%以上添加すると、比摩耗量は $W_s = 3 \times 10^{-8} \text{mm}^3/\text{kgf} \cdot \text{mm}$ と Si_3N_4 単味の1/2程度まで低下し、SiC添加の顕著な効果が現われる。摩擦係数はSiC20wt%付近で $\mu = 0.2$ まで低下し、それ以上の添加量ではもとの $\mu = 0.4$ 程度に戻るが、比摩耗量は低い値のままである。摺動面の様子を図4.23に示した。摩耗が大きいSiC10wt%まではアブレーシブな線条痕やクラックが多く生じているのに対し、20wt%以

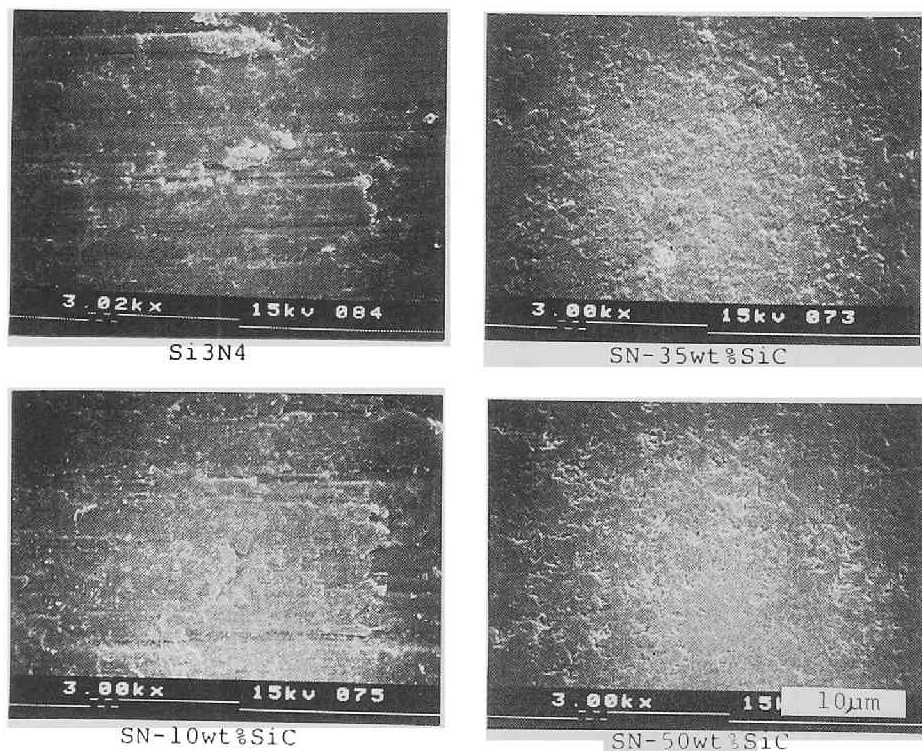


図4.23 Si_3N_4 -SiC複合焼結体の摺動面の様子

上では表面が滑らかで若干の気孔や粒状物が認められるのみであり、摩耗の低下に対応している。相手ディスクがSiCということもあり、添加SiCの高硬度による耐摩耗性、およびSiC同士の摺動の低摩擦・摩耗性が有効に働いている結果と思われる。

次に、アブレーション摩耗の測定結果を図4.24に示した。かなりばらつきは大きい、SiCの添加量とともに摩耗はほんの少しずつ低下しているよう

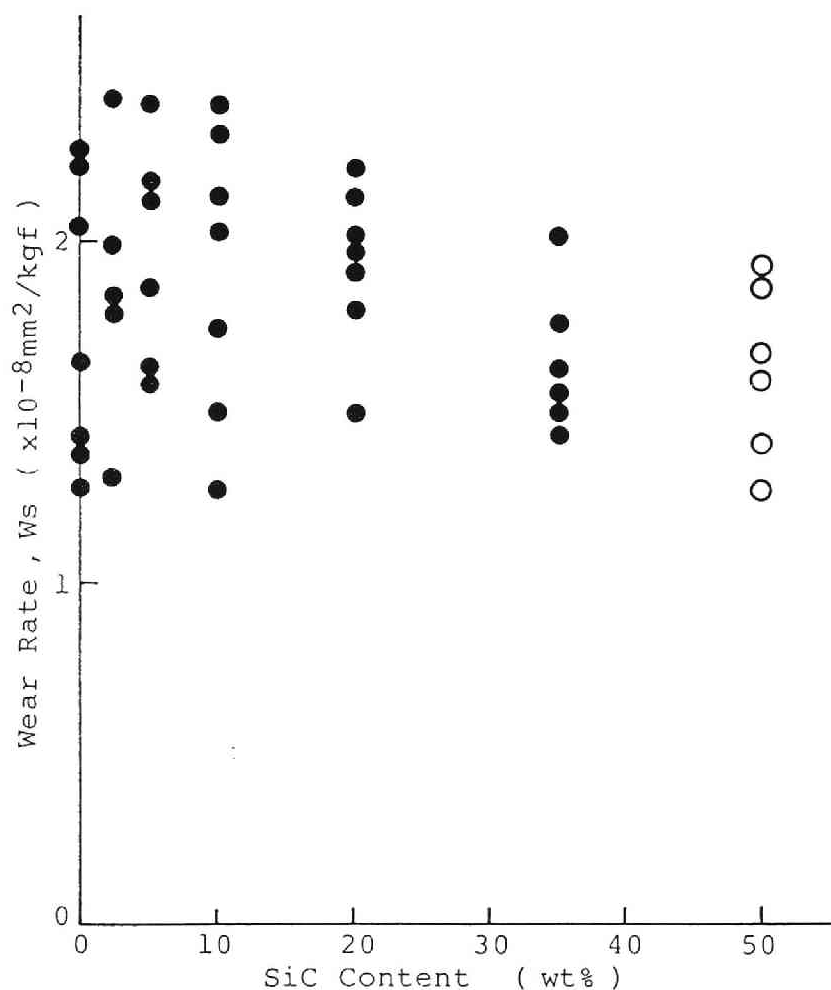


図4.24 Si_3N_4 -SiC複合焼結体のアブレーション摩耗特性
ダイヤモンド砥粒 (SD140番)、 $P=130\text{gf}$ 、 $V=1.26\text{m/s}$

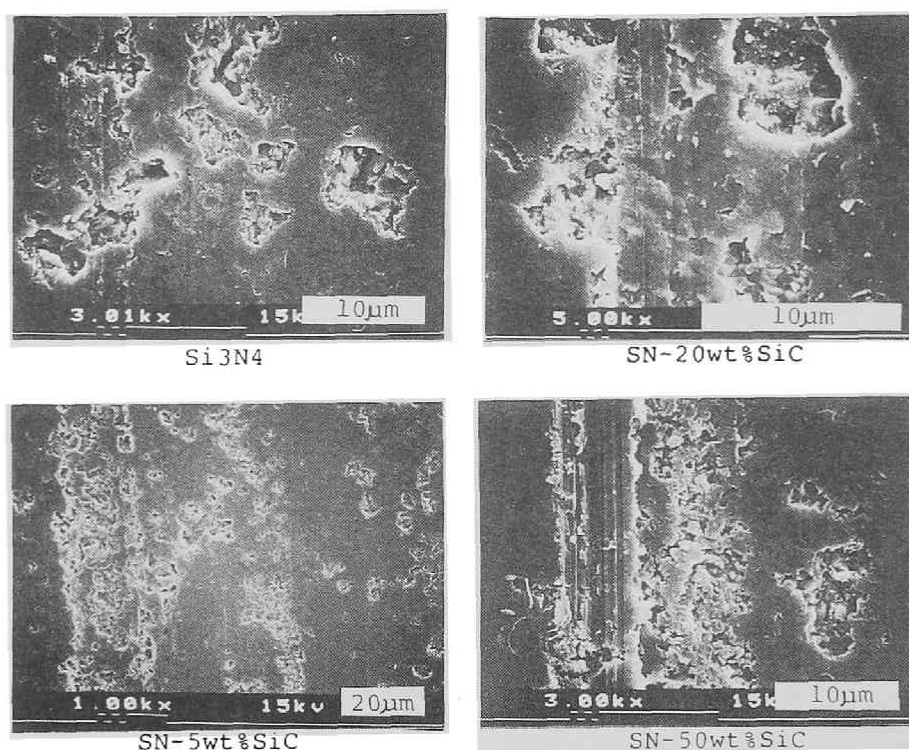


図4. 25 Si_3N_4 - SiC 複合焼結体のアブレーション摩耗痕

にもみえる。硬度の増加が若干の影響を与えているのかもしれないが、いずれにしろ、 Si_3N_4 - SiC 複合焼結体は Si_3N_4 単体と同程度の耐アブレーション摩耗性を十分保持していると言える。図4. 25は各試料のアブレーション痕の様子である。いずれもダイヤモンド砥粒によるスクラッチ痕とそのまわりの破壊ビットが認められ、 SiC 添加量による変化は少ないようである。

4. 結 論

ホットプレス法により Si_3N_4 - SiC (0~50wt%) 複合焼結体を作製し、その摺動摩耗およびアブレーション摩耗特性を調べた。その結果を要約すると次のようになる。

(1) 温度1850℃、圧力300kgf/cm²で60分間ホットプレスすれば、ほぼ理論密度までち密化した複合体を得ることができる。

(2) SiC添加量とともにビッカース硬度は少し増加し、逆に破壊靱性は低下する。

(3) SiCディスクに対する摺動摩耗は、SiCを20wt%以上添加すればSi₃N₄単味の1/2程度まで低下する。

(4) 複合体の耐アブレーション摩耗性はSi₃N₄単味と同程度である。

[第4章 参考文献]

- 1) 上垣外修己, 和田重孝, 機械の研究, 36, 567 (1984)
- 2) 岩佐美喜男, 樋端保夫, 速水諒三, 材料, 33, 1389 (1984)
- 3) 奥田博, 日本の科学と技術, 23, 82 (1982)
- 4) 奥田博, "第1回次世代産業基盤技術シンポジウム(ファインセラミックス)", ファインセラミックス技術研究組合 (1983) P.123
- 5) 西村允, "トライボロジにおける先端技術", 日本機械学会 (1984) P.27
- 6) 金原粲, セラミックス, 23, 90 (1988)
- 7) 尾池守, トライボロジスト, 34, 95 (1989)
- 8) E.Rabinowicz, J.Lubri.Tech., 97, 217-220 (1975)
- 9) K.S.Mazdiasni and R.Ruh, J.Am.Ceram.Soc., 64, 415 (1981)
- 10) K.Niihara, L.D.Bentsen and D.P.H.Hasselman, J.Am.Ceram.Soc., 64, C117 (1981)
- 11) 倉元信行, セラミックス, 22, 29 (1987)
- 12) 荒川敏彦, 大野潔, 植田邦義, セラミックス, 22, 34 (1987)
- 13) 岩佐美喜男, 溶射技術, 6, 1 (1985)
- 14) JCPDS Powder Diffraction File 25-1133
- 15) 酒井利和, 窯業協会誌, 86, 125 (1978)
- 16) F.F.Lange, J.Am.Ceram.Soc., 56, 445 (1973)
- 17) 岸和司, 梅林正気, 谷英治, 中村浩, 窯業協会誌, 95, 450 (1987)
- 18) P.Greil, G.Petzow and H.Tanaka, Ceram.Inter., 13, 19 (1987)
- 19) H.Ishigaki, R.Nagata, M.Iwasa, N.Tamari and I.Kondo, J.Tribology, 110, 434 (1988)
- 20) S.Tanaka, K.Nakano and S.Horikiri, "Sintering 87", Elsevier Applied Science (1987) P.980
- 21) G.Greskovich and J.A.Palm, J.Am.Ceram.Soc., 63, 597 (1980)
- 22) S.T.Buljan, J.G.Baldoni and M.L.Huckabee, Am.Ceram.Soc.Bull., 66, 347 (1987)

第5章 その他の非酸化物セラミックス の摩耗

窒化ケイ素以外にも数多くの構造用非酸化物セラミックスがあり、各所で研究開発が進められている。そのうちで、窒化ケイ素に多量の酸化物を固溶させてできるサイアロン、高熱伝導性などで注目されている窒化アルミニウム、それに耐熱性、耐食性などでは窒化ケイ素よりも優れた材料である炭化ケイ素を取り上げる。市販品、あるいはホットプレス法により作製した焼結体の摩擦・摩耗特性を各種の試験法で測定、検討した。

第1節 サイアロン焼結体

1. 緒言

窒化ケイ素、炭化ケイ素などとともに構造用セラミックスとして期待されている素材にサイアロンがある。サイアロンとはSi-Al-O-N系の化合物の総称であり、窒化ケイ素と同様に α 型と β 型の結晶構造が存在することが知られている¹⁾。 β 型サイアロンは切削工具などとして一部実用化されているが²⁾、 α 型サイアロンについての研究は比較的新しく、まだその焼結体特性などについての報告は少ない^{3)・4)}。ところで最近、常圧焼結法による高強度な部分安定化 α 型サイアロンが開発されたので^{5)・6)}、本節では、ピンオンディスク法によりその摩擦・摩耗特性を調べることにした。サイアロンやジルコニアなどのセラミックス、および鋳鉄やりん青銅などの金属を相手ディスクとして、摺動試験を行ない、同時に測定した窒化ケイ素やジルコニアの結果と比較した。

2. 実験

サイアロン焼結体としては、 α 相含有率60%の高硬度タイプのSialon (H)、および α 相含有率30%の高強度高靱性タイプのSialon (T)を使用した。いずれも窒素雰囲気中で常圧焼結されたものである。また、 β 相窒化ケイ素(Si_3N_4)、およびイットリア添加の相転移強化ジルコニア(ZrO_2)の焼結体を

サイアロンと比較するために使用した。

以上4種の焼結体の物性として、かさ密度は蒸留水中でのアルキメデス法により、硬度Hvは荷重5～20kgfでのビッカース法により、また破壊靱性 K_{IC} はCSF法によりそれぞれ測定した。その結果を表5.1に示した。硬度はSialon(H)が $Hv=1700\text{kgf/mm}^2$ 程度で最も高く、破壊靱性はSialon(T)が ZrO_2 に次いで高い値を示している。常圧焼結の Si_3N_4 は硬度、破壊靱性ともにサイアロンよりも劣っている。 ZrO_2 は非常に高靱性であるが、硬度は $Hv=1200\text{kgf/mm}^2$ 程度と他のセラミックスよりもいくらか低い。

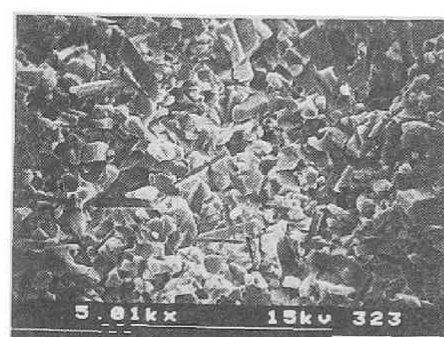
次に、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した各焼結体の破断面の様子を図5.1に示した。Sialon(H)とSialon(T)の粒子径はほぼ同じ程度であるが、 β 相化が進んでいるSialon(T)のほうにやや多くの針状粒子が認められ、Sialon(H)に比べて高い破壊靱性に対応していると思われる⁷⁾。 Si_3N_4 は粒子径が大きくなっており、これがサイアロンに比べて硬度、破壊靱性の低い原因のひとつかもしれない。 ZrO_2 は正方晶ジルコニア多結晶(TZP)の特徴である、非常に微細な粒子がち密に焼結している様子が認められる⁸⁾。

ピンオンディスク法試験機で摩擦・摩耗を測定した。各焼結体を形状 $4\times 3\times 20\text{mm}$ に切断し、先端を半球状に加工し、ピン試料とした。一方、ディスク試料の形状は $60\phi\times 10\text{mm}$ であり、セラミックスとしては前記のSialon(H)と ZrO_2 、および金属材料であるねずみ鋳鉄(FC20、 $Hv=180\text{kgf/mm}^2$)とりん青銅(PBP2-H、 $Hv=110\text{kgf/mm}^2$)を使用した。セラミックスディスクは200番のダイヤモンド砥石により平面研削し、その表面粗さは $Ra=0.25\mu\text{m}$ 、 $R_{max}=2.5\mu\text{m}$ 程度であった。また、金属ディスクは旋盤仕上げであり、240番のサンドペーパーで軽く研磨した。その表面粗さは $Ra=0.6\mu\text{m}$ 、 $R_{max}=5.0\mu\text{m}$ 程度であった。いずれもアセトン中で洗浄、乾燥後、測定に供した。

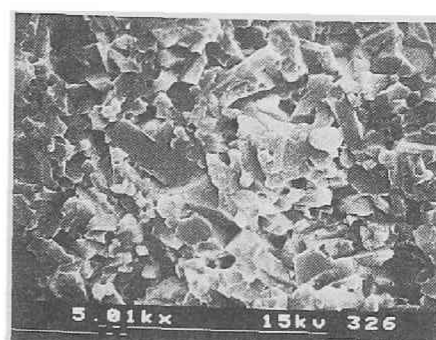
摺動条件としては 摺動速度 18cm/s (摺動円直径 51mm 、回転数 67rpm)、押付荷重 1kgf と設定し、気温 23°C 、相対湿度 $40\sim 60\%$ の大気中で測定した⁹⁾。摩擦力はロードセルで検出し、その時間平均を押付荷重で除して摩擦係数 μ を求めた。ピン試料の摩耗の測定には、1～2時間摺動させたのち、ピン試料を取りはずし、精密天秤で重さを測定する、という作業を10回前後繰り返した。そして、図5.2に示すように、摺動距離と重量減少の間に直線関係が成立する

表 5. 1 使用した各焼結体の諸特性

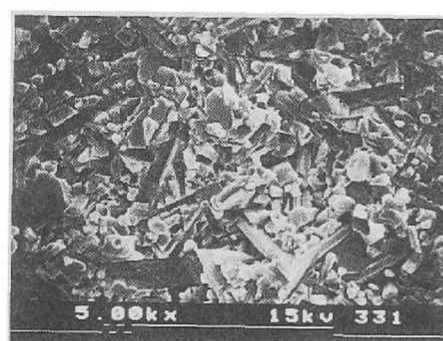
焼 結 体	かさ密度 (g/cm^3)	硬 度 (kgf/mm^2)	破壊靱性 ($\text{MN}/\text{m}^{3/2}$)
Sialon(H)	3.24	1730	3.95
Sialon(T)	3.23	1590	4.47
Si_3N_4	3.22	1410	3.91
ZrO_2	6.03	1220	12.5



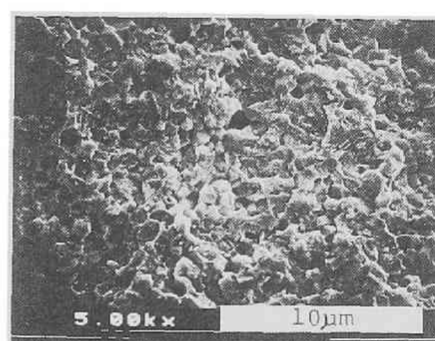
Sialon(H)



Si_3N_4



Sialon(T)



ZrO_2

図 5. 1 各焼結体破断面のSEM観察

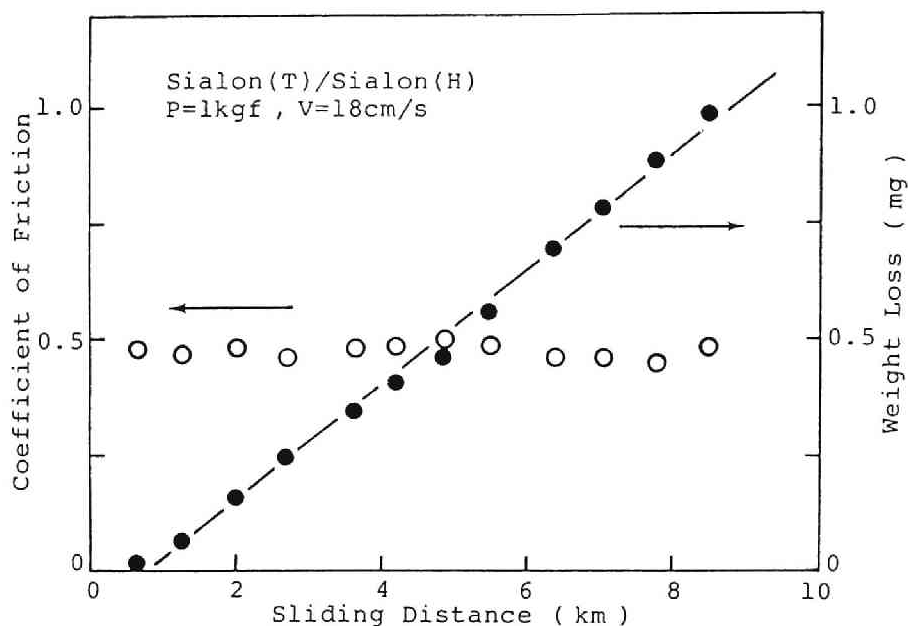


図5.2 Sialon(T)ピンとSialon(H)ディスク間の摺動

ことを確認し、その傾きから比摩耗量 W_s を求めた。金属ディスクの摩耗はすべての摺動試験を終えた後、表面形状粗さ測定機により摺動円の断面形状を数箇所測定し、その断面積から摩耗体積を計算し、比摩耗量に換算した。なお、セラミックスディスクは一連の測定に同一のものを使用した関係から摩耗量を求めることはできなかった。

以上の過程を、同じ組み合わせについて試料を交換して3～4回繰り返した。以下で用いる摩擦係数、比摩耗量の値はその平均値であるが、ばらつきは大きいものでも10%内外であった。

3. 結果と考察

3.1 サイアロンに対する摺動

サイアロンディスク、Sialon(H)に対して摺動させた各焼結体の摩擦係数および比摩耗量を図5.3に示した。摩擦係数はいずれも $\mu = 0.5$ 程度であっ

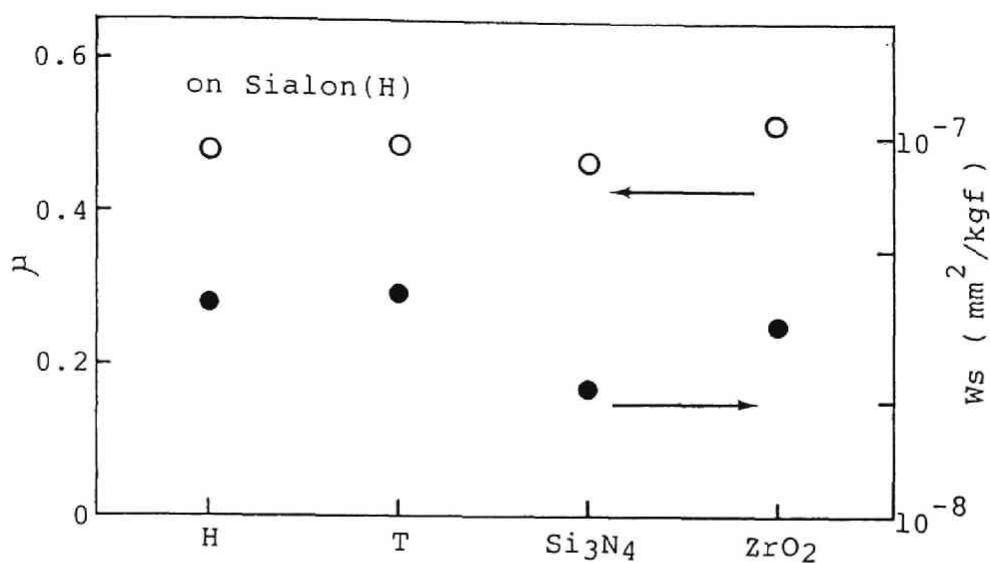


図 5. 3 Sialon (H) に対する摩擦係数、比摩耗量

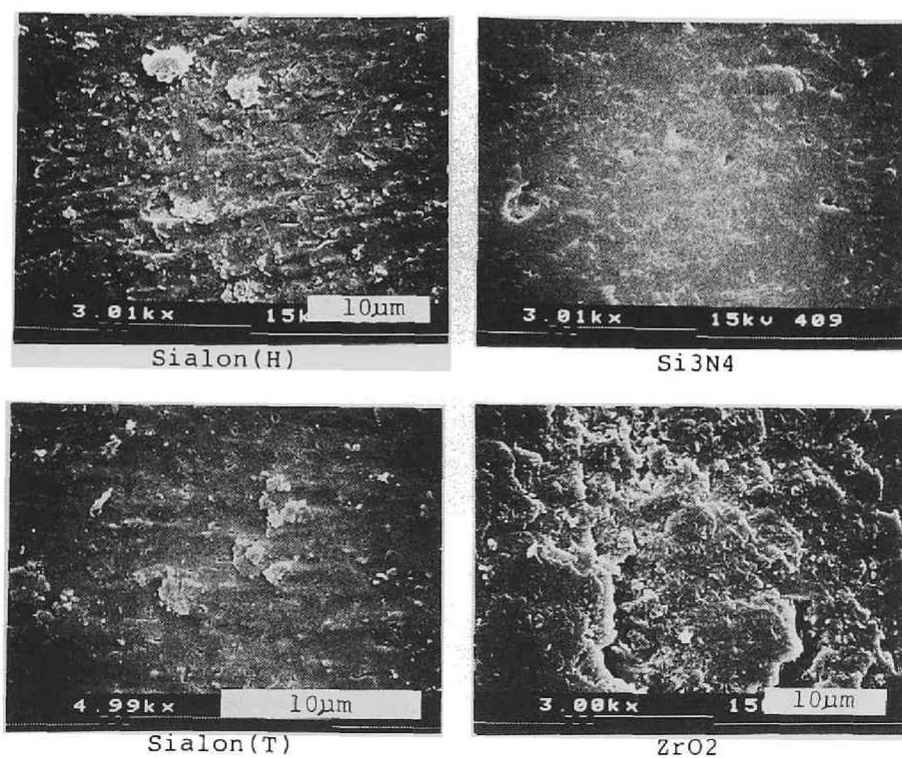


図 5. 4 Sialon (H) に対する各焼結体の摺動面

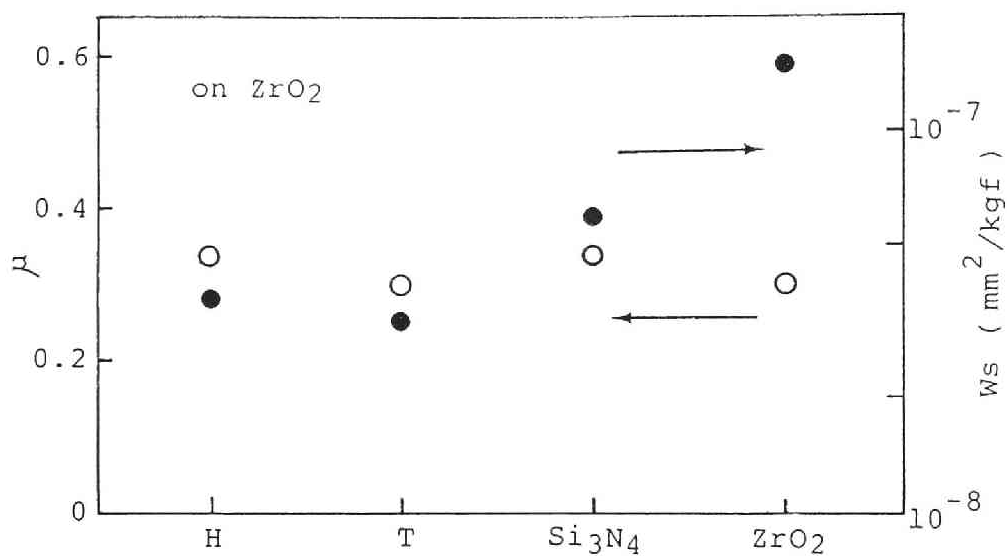


図5.5 ZrO₂に対する摩擦係数、比摩耗量

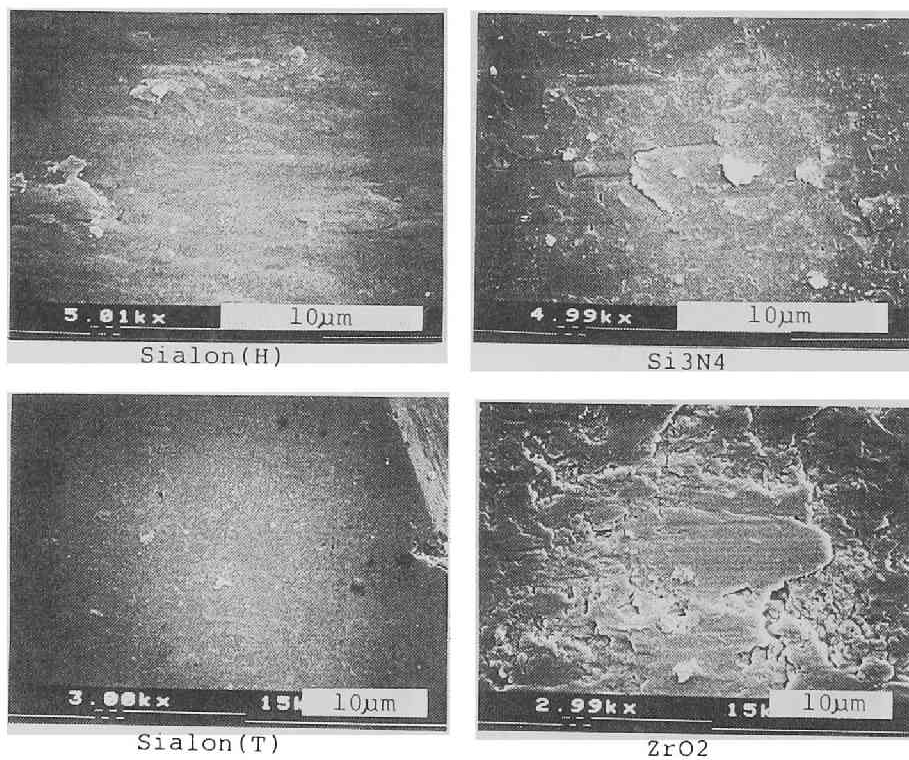


図5.6 ZrO₂に対する各焼結体の摺動面

て材質による変化はほとんどなかった。一方、比摩耗量はサイアロンが最も高く、 $Ws = 4 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であり、Sialon (H) と Sialon (T) という材質の差はあまりないようであった。ZrO₂はサイアロンよりやや低く、そして Si₃N₄はサイアロンの半分程度の比摩耗量であった。各試料の摺動面のSEM写真を図5.4に示した。Si₃N₄がかなり平坦な摺動面であるのに比べて、サイアロンは表面が粗くなっており、摩耗粉の発生につながるとみられるクラックが多数認められる。ZrO₂はサイアロンより摩耗が少ないにもかかわらず、表面がひどく破壊されている様子である。これはZrO₂が微細な準安定正方晶の粒子から成っているのが関係していると思われるが、詳細な原因は明らかではない。

3.2 ジルコニアに対する摺動

ジルコニア (ZrO₂) ディスクに対して摺動させた各焼結体の摩擦係数および比摩耗量を図5.5に示した。摩擦係数はいずれも $\mu = 0.3$ 前後で、サイアロンディスクに対するよりもかなり低くなっている。しかしながら、比摩耗量はサイアロンでは同じ程度であるが、Si₃N₄ではその2倍、ZrO₂に致っては5倍程度とかなり急速な摩耗を示している。摺動面のSEM写真が図5.6であるが、今度は逆にサイアロンのほうが滑らかな表面であり、Si₃N₄のほうに摩耗粉によって引っかかれたような傷が認められる。熱伝導の悪いZrO₂同士の摺動では一種の塑性変形をしたような表面状態とも考えられ、これが急速な摩耗に対応していると思われる。

以上の摺動試験後のSialon (H)、およびZrO₂ディスク上の摺動円の断面形状を図5.7に示した。Sialon (H)はZrO₂の1/3ぐらいしか摩耗しておらず、ピン試料の摩耗はディスクの摩耗とある程度比例するようである。

例えば、Si₃N₄同士では $Ws = 10^{-7} \text{mm}^2/\text{kgf}$ に近いかなり高い比摩耗量を示すのに比べて¹⁰⁾、サイアロン同士、およびサイアロンとZrO₂の摺動では $Ws = 4 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度の低い比摩耗量である。ここでのサイアロンは、それ自身の摩耗が少なく、かつ相手材をも摩耗させないという意味で、優れた耐摩耗性を示していると言える。

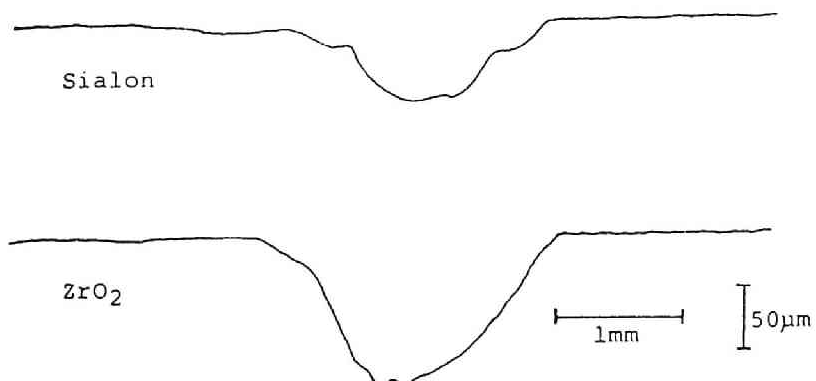


図5.7 試験後のSialon(H)およびZrO₂
ディスク上の摺動円断面形状

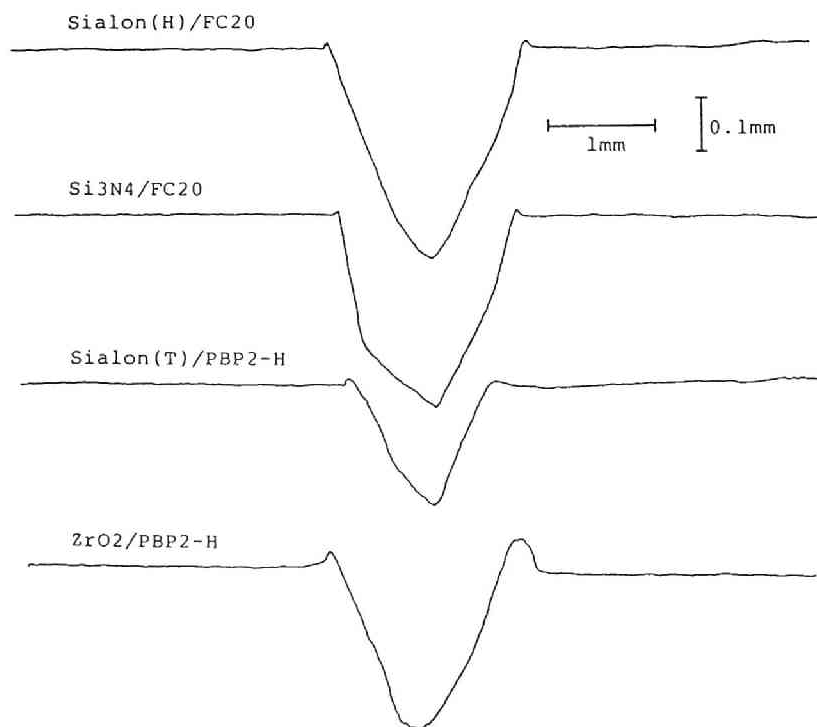


図5.8 鋳鉄およびりん青銅上の摺動円断面形状

3.3 鋳鉄およびりん青銅に対する摺動

各焼結体を鋳鉄(FC20)およびりん青銅(PBP2-H)ディスクに対して摺動させた後のディスク上の摺動円の断面形状の一部を図5.8に、また、それらから求められたディスクの比摩耗量と、そのときの摩擦係数を図5.9に示した。摩擦係数はピン材質によらずほぼ一定であり、鋳鉄に対しては $\mu=0.2$ 、りん青銅に対しては $\mu=0.4$ 程度であった。

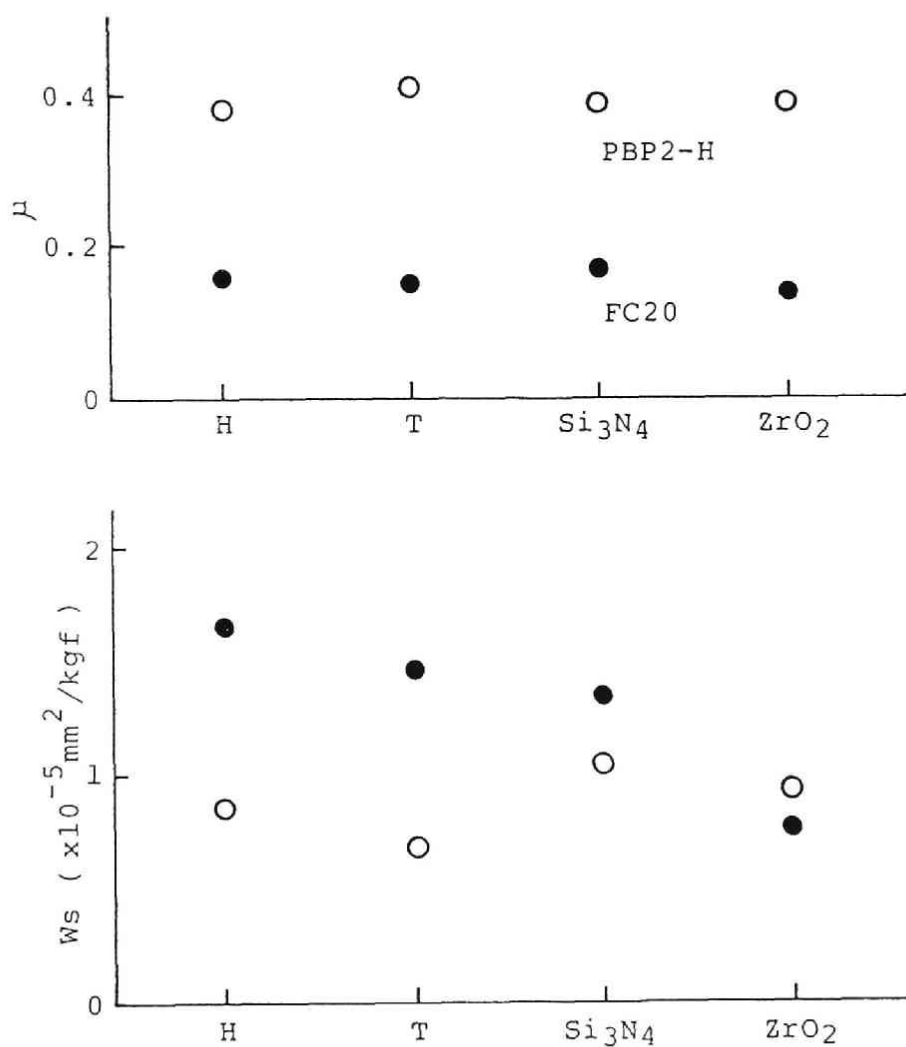


図5.9 鋳鉄およびりん青銅に対する摩擦係数、比摩耗量

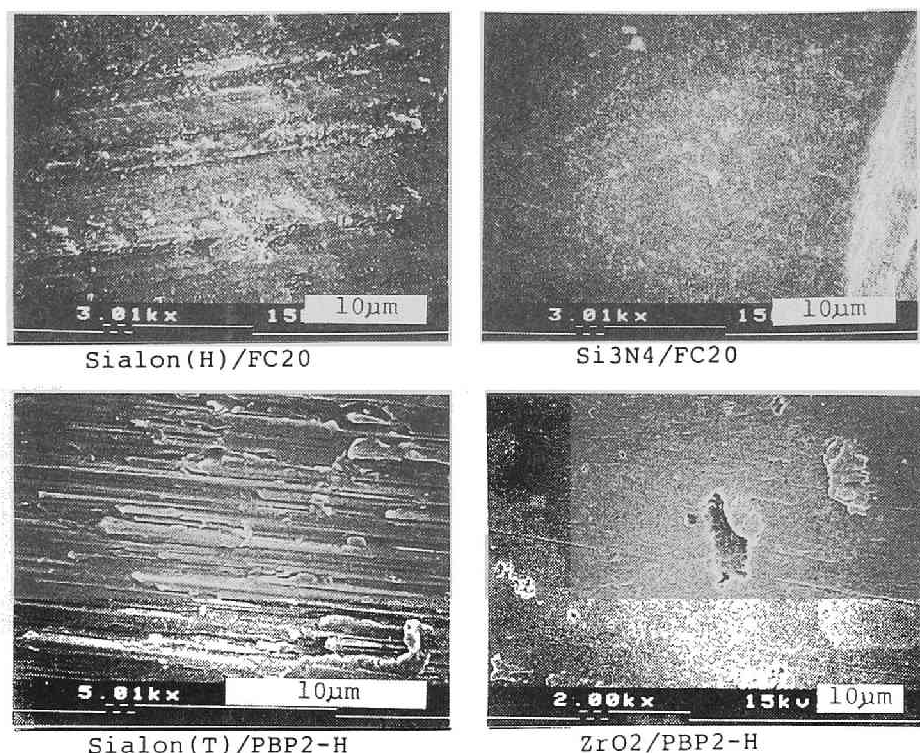


図5.10 鑄鉄およびりん青銅に対する各焼結体の摺動面

いずれの金属ディスクに対する摺動でも、各セラミックスピンは精密天秤の感度範囲内(0.01mg)ではほとんど重量減少が検出されず、摩耗の測定は不可能であった。このように、セラミックスがほとんど摩耗しないのに比べて、金属側の摩耗は非常に大きく、セラミックス同士よりも100倍以上高い $Ws = 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ オーダの比摩耗量を示している。各焼結体に対するりん青銅ディスクの比摩耗量が $Ws = 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ 程度であったのに対して、りん青銅よりも摩擦係数が低いにもかかわらず、 ZrO_2 ピン以外に対する鑄鉄の比摩耗量のほうがより高くなっており、特にサイアロンピンに対する比摩耗量は2倍近くまで増加している。

セラミックス摺動面のSEM写真の一部を図5.10に示した。鑄鉄に対する摺動面は概して滑らかであり、どちらかと言えば脆い鑄鉄をアブレーションに摩耗していくのが高い比摩耗量の原因と思われる。それに対して、より軟らかく

て塑性変形性に富むりん青銅では、サイアロンや Si_3N_4 ピンには線条痕が認められ、たぶん、これらのセラミックスの摩耗粉が金属側に埋め込まれ摺動面が強化される、金属の塑性変形により接触応力が緩和される、などの原因で比較的摩耗が防止されるのではないかと推定される。

なお、 ZrO_2 の摺動面はいずれも非常に滑らかであり、セラミックスディスクに対する場合の凹凸の激しい摺動面とはかなり異なっていた。高韌性で比較的硬度が低い ZrO_2 は摺動相手材の熱伝導が高くて摩擦発熱が抑えられれば、優れた摺動材になり得るのではないかとと思われる。

4. 結 論

最近開発された部分安定化サイアロン焼結体の摩擦・摩耗特性を、摺動速度18cm/s、押付荷重1kgfという条件でピンオンディスク法により、常温、大気中で測定した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) サイアロンディスクに対する摺動では、サイアロンの比摩耗量は $W_s = 4 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であり、 Si_3N_4 、 ZrO_2 に比べて若干高かった。

(2) ZrO_2 ディスクに対する摺動でも、サイアロンの比摩耗量はやはり $W_s = 4 \times 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であったが、 Si_3N_4 、 ZrO_2 はこれよりかなり高い値であった。

(3) サイアロン同士の比摩耗量が比較的に低いこと、 ZrO_2 ディスクに比べてサイアロンディスクの摩耗が少ないことなど、サイアロンは耐摩耗性に優れていると言える。

(4) 鋳鉄およびりん青銅ディスクに対する摺動では、サイアロンは他のセラミックスと同様にほとんど摩耗しなかった。

(5) 一方、金属側の摩耗は激しく、すべて $W_s = 10^{-5} \text{mm}^2/\text{kgf}$ オーダの比摩耗量を示し、特にサイアロンに対しては鋳鉄がりん青銅の2倍程度摩耗するようである。

第2節 窒化アルミニウム焼結体

1. 緒 言

窒化アルミニウム (AlN) は Si_3N_4 と同様、共有結合性の非常に強い非酸化物セラミックスであり、電気絶縁性、熱伝導性に優れているので、高速、高集積用の IC 基板材料として開発が進められている^{11)・12)}。その過程で原料粉末や焼結法の改良により、かなり高強度、高靱性な焼結体も出現しており、機械構造材料としての応用も期待されている^{13)・14)}。

AlN の焼結法には ホットプレス、常圧焼成、反応焼結などがあるが、ここでは助剤無添加で緻密な焼結体を得られるホットプレス法を採用した^{15)・16)}。ホットプレス温度を変化させることにより、その組織や物性と摩擦・摩耗特性との関係を検討した。摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法で測定し、また、摩耗の摺動速度依存性はサバン式試験により調べた。

2. 実 験

窒化アルミニウム (AlN) の原料には東芝セラミックス社の高純度 AlN 粉末 (純度 97% 以上、平均粒径 $3.0\mu\text{m}$) を使用した。焼結助剤は加えず、最終形状が $20 \times 40 \times 8\text{mm}$ 程度である AlN 焼結体をホットプレス法により作製した。ホットプレス条件は、圧力 $300\text{kgf}/\text{cm}^2$ 、保持時間 30 分とし、温度は 1700°C から 2000°C まで変化させた。アルキメデス法によるかさ密度、CSF 法による破壊靱性、ビッカース硬度を測定した。

摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法により測定した。相手ディスクはホットプレス炭化ケイ素、荷重は 1kgf 、摺動速度は約 $8.8\text{cm}/\text{s}$ (摺動円直径 49mm 、回転数 34rpm) という条件で、距離 $20 \sim 30\text{km}$ まで摺動させた。

摩耗の摺動速度依存性は、回転するリングに平板試料を押し付けるサバン式試験法により測定した¹⁷⁾。リングはかなり厳しい条件に置かれ、 SiC 、 Al_2O_3 、 AlN 焼結体などでは途中で破損することが多いので¹⁸⁾、緻密な Si_3N_4 焼結体を用いた。荷重 P は 6kgf 、摺動距離は 200m と固定し、速度を $0.06\text{m}/\text{s}$ から $4.3\text{m}/\text{s}$ まで段階的に増加させた。

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

AlN焼結体のかさ密度のホットプレス温度による変化を図5. 11に示した。1700℃では93%程度しかち密化していないが、1800℃以上ではほとんど理論密度 (3.26g/cm^3) に到達している。図5. 12に破壊靱性 K_{IC} 、図5. 13にビッカース硬度 H_v の変化を示した。いずれも1700℃ではかなり低く、1800℃以上ではホットプレス温度とともにほんの少しずつ上昇はしているが、 $K_{IC}=1.9\text{MN/m}^{3/2}$ 、 $H_v=1350\text{kgf/mm}^2$ 程度であって、ほぼ飽和状態に達していると言える。

各焼結体の破断面のSEM写真を図5. 14に示した。1700℃の焼結体は原料粉末の様子を残している。まだ十分に焼結が進んでいなくて、多数の気孔が認められ、それが低い破壊靱性、ビッカース硬度の原因と考えられる。1800℃以上では粒内破壊が主となり、ほとんど残留気孔は認められず、ほぼ完全にち密化していると言える。ホットプレス温度とともに粒子成長が進んでいる様子が観察され、2000℃では $10\mu\text{m}$ 以上の粒子径になっている。

3.2 摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法で測定した各焼結体の摩擦係数と比摩耗量を図5. 15に示した。1800℃までの焼結体では比摩耗量が $W_s=10^{-9}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度でこの方法

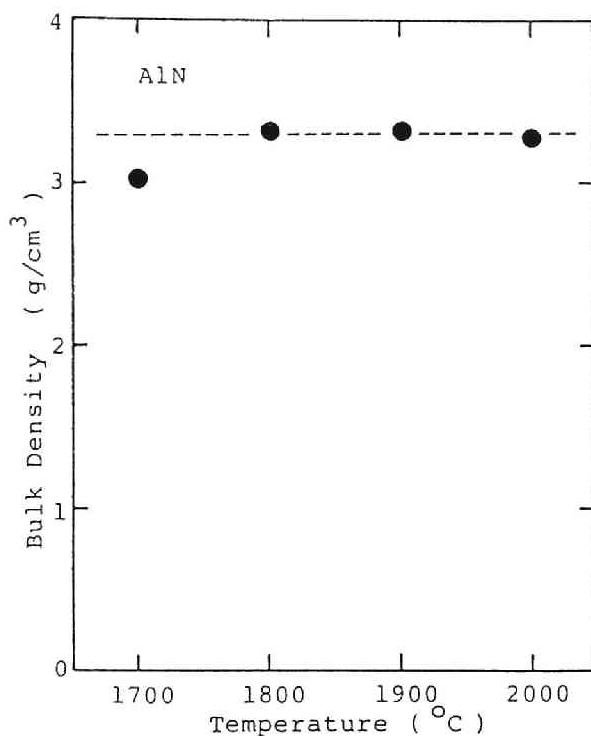


図5. 11 AlN焼結体のかさ密度、
破線は理論密度を表わす

図5.12 破壊靱性
 K_{IC} のホットプレ
 ス温度による変化

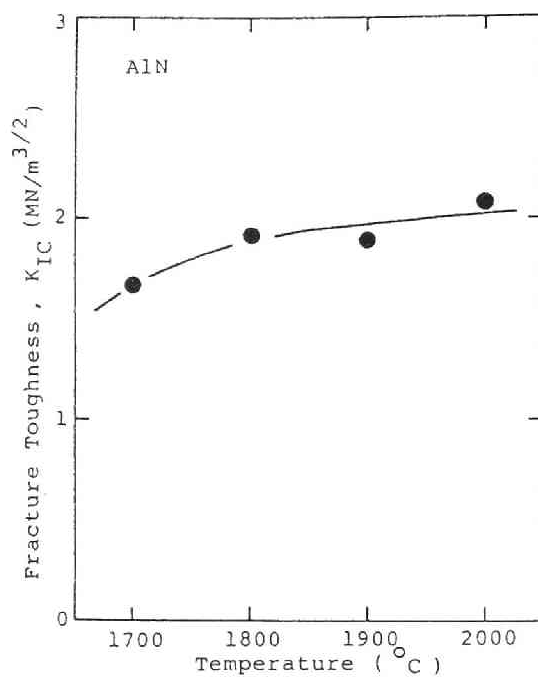
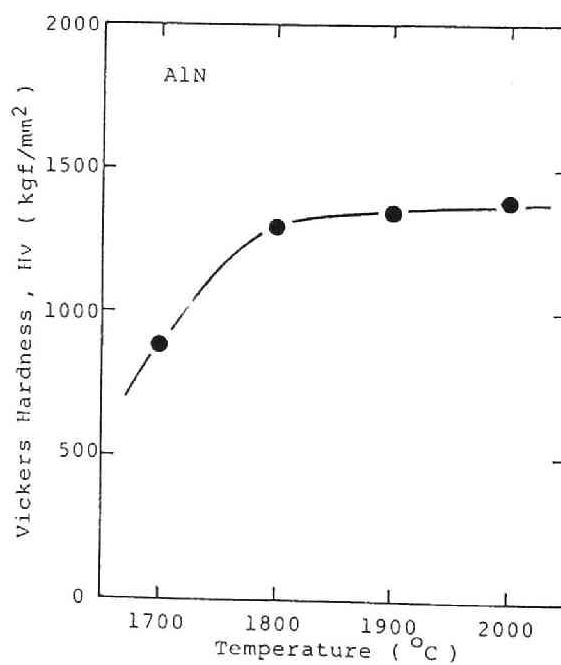


図5.13 ビッカース
 硬度Hvのホットプレ
 ス温度による変化



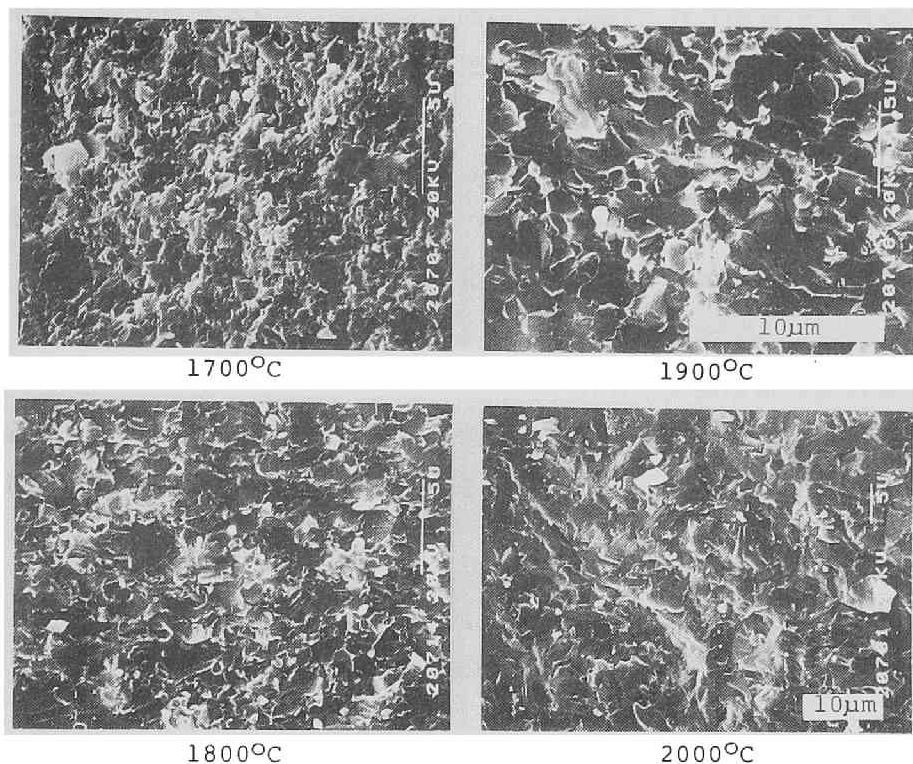


図5.14 AlN焼結体破断面のSEM観察

の測定限界に近く、優れた耐摩耗性を示している。それ以上のホットプレス温度では比摩耗量も上昇していくが、2000℃の焼結体でも $Ws = 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であり、 Si_3N_4 に比べれば優れた耐摩耗性を示していると言える。比摩耗量が上昇するとともに摩擦係数も上昇していて、1700℃で $\mu = 0.3$ であったものが2000℃では $\mu = 0.7$ 以上とかなり高くなっている。このように摩擦係数が大きく変化するのには摩擦機構そのものの変化に起因するのかもしれない。

摺動面のSEM写真を図5.16に示したが、ホットプレス温度が低い焼結体の摺動面はかなり平滑であり、規則的なクラックが認められる。これは粒成長の少ない微細なAlN粒子が摺動によりそのまま摩耗粉となり、それが再び摺動面で押し固められたような状態で、一種の固体潤滑作用を示しているのではないかと考えられる。ところがホットプレス温度が上昇して粒子径が大きくなると、摩耗粉も強固になり、逆にアブレーションに摺動面を摩耗させるようにな

ると考えられる。これが1800、1900℃の摺動面にクラックから摩耗粉が剥離したような様子が認められ、2000℃の摺動面ではクラックとそれに続く線条痕がいくらか観察される原因ではないかと思われる。

以上によりAlN焼結体の摩擦係数、比摩耗量がホットプレス温度とともに上昇していく理由が説明されるが、これは摺動速度や接触圧力などが比較的低い、いわゆるマイルドな摺動条件下での話であり、破壊的な摩耗が支配するより厳しい摺動条件では必ずしも成立しないと考えられる。

3.3 比摩耗量の摺動速度依存性

各AlN焼結体の比摩耗量の摺動速度依存性をサバン式試験機により測定した結果が図5.17である。10cm/s程度までの低い摺動速度では比摩耗量はホッ

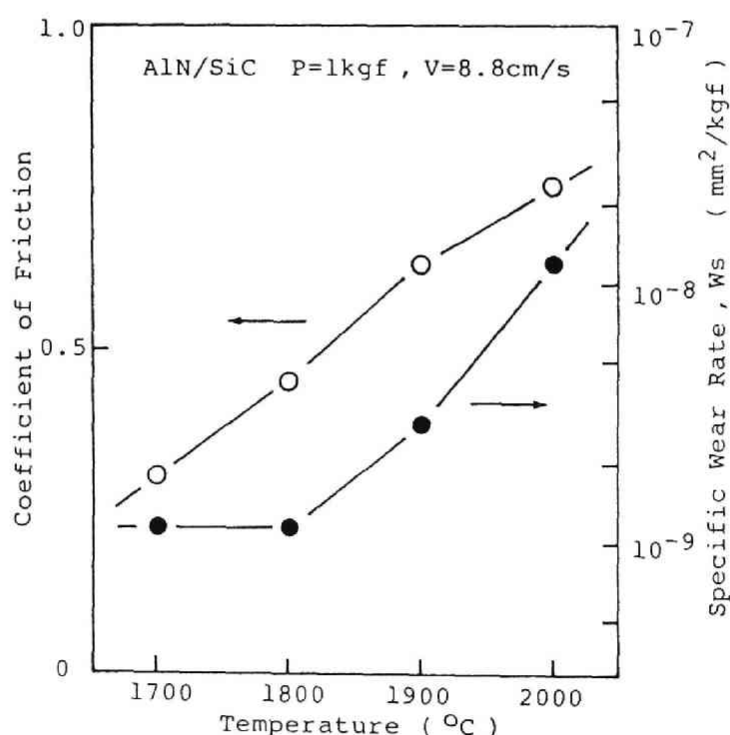


図5.15 AlN焼結体の摩擦係数、比摩耗量のホットプレス温度による変化

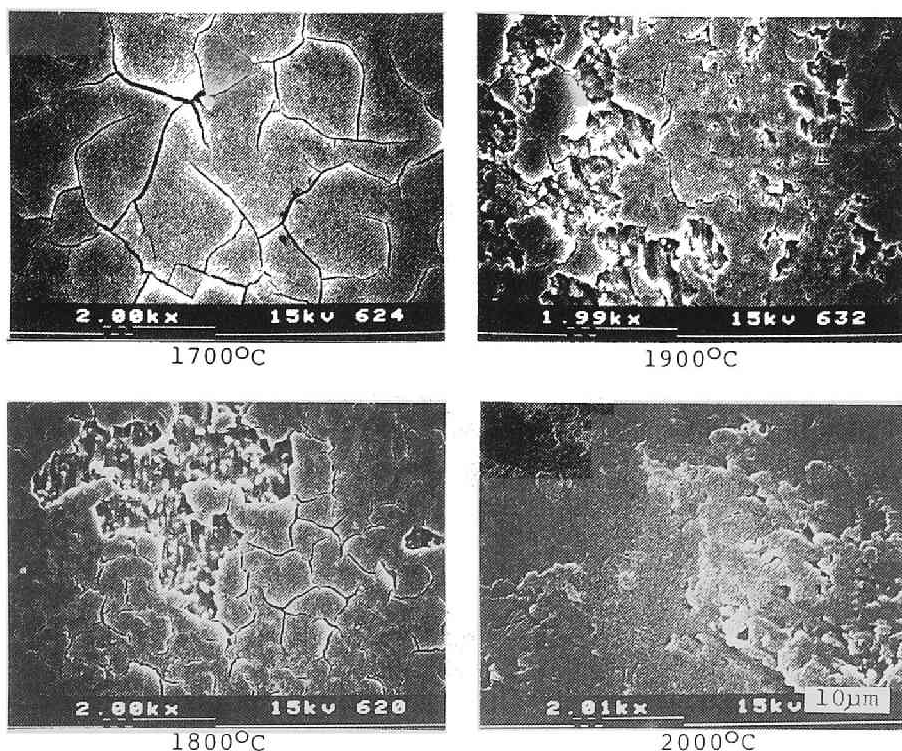


図5.16 AlN焼結体の摺動面の様子

トプレス温度とともに上昇しており、ピンオンディスク法と同様な結果が得られた（低速域）。しかし、摺動速度が20cm/sを越えると各焼結体の比摩耗量は急速に上昇し、明確なピークを示した（高速域）。

1900℃の焼結体を例として、その摩耗痕の摺動速度による変化を図5.18に示した。低速域ではピンオンディスク法と同じような摺動面であり、平坦な面に網目状のクラックが発生し、その一部は摩耗粉として剥離している。ところが高速域に入ると摺動面全面にわたって破壊の様子が観察され、たぶん、連続的な微小破壊により結晶粒子またはその集まりが次々と脱落していくと考えられ、それが比摩耗量が低速域に比べて高くなる原因と推定される。

高速域での比摩耗量のピークの高さはホットプレス温度とともに低下しており、摺動面での破壊に関する破壊靱性やビッカース硬度の高い焼結体ほど摩耗しにくいと言えるであろう。しかしながら1800℃以上の焼結体の破壊靱性、

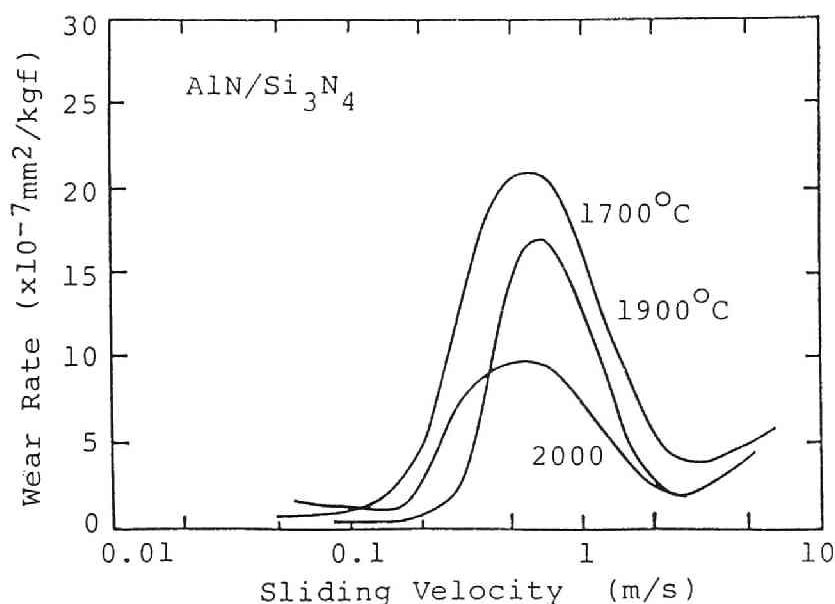


図5.17 AlN焼結体の摩耗の摺動速度依存性

ビッカース硬度の変化がかなり少ないにもかかわらず、ピークの高さは大きく変化していて、数値には表われないホットプレス温度による焼結度の違いが関係しているのかもしれない。

このように高い摺動速度になると摩耗粉による固体潤滑性はほとんど働かず、高強度、高靱性な焼結体ほど優れた耐摩性を示すと考えられる。それゆえ、広範な摺動条件に適するAlN焼結体としては、焼結助剤添加などにより焼結性を向上させ、小さな粒子径と高い破壊靱性、硬度を併せ持つち密な焼結体を作製する必要があるのかもしれない。

4. 結 論

窒化アルミニウム焼結体を1700～2000°Cの温度範囲でホットプレス法により作製した。その摩擦・摩耗特性をピンオンディスク法で測定し、また摩耗の摺動速度依存性をサバン式試験法により調べた。その結果、以下の結論を得た。

(1) ホットプレス温度1700℃の焼結体では気孔が多く、破壊靱性、ビッカース硬度はかなり低かった。1800℃以上ではほぼ一定値に達するが、ホットプレス温度とともに粒子成長が激しくなっている。

(2) ピンオンディスク法により測定された摩擦係数、比摩耗量はホットプレス温度とともに上昇した。マイルドな摺動条件では微小な結晶粒子よりなる摩耗粉が固体潤滑作用を示すのではないかと考えられる。

(3) サバン式試験法によれば各焼結体の比摩耗量はある摺動速度より急速に増加し、明確なピークを示す。このピークの高さはホットプレス温度とともに低下する。高速での摩耗は連続的な微小破壊によると考えられ、それゆえ、破壊靱性やビッカース硬度の高い焼結体ほど摩耗しにくいと考えられる。

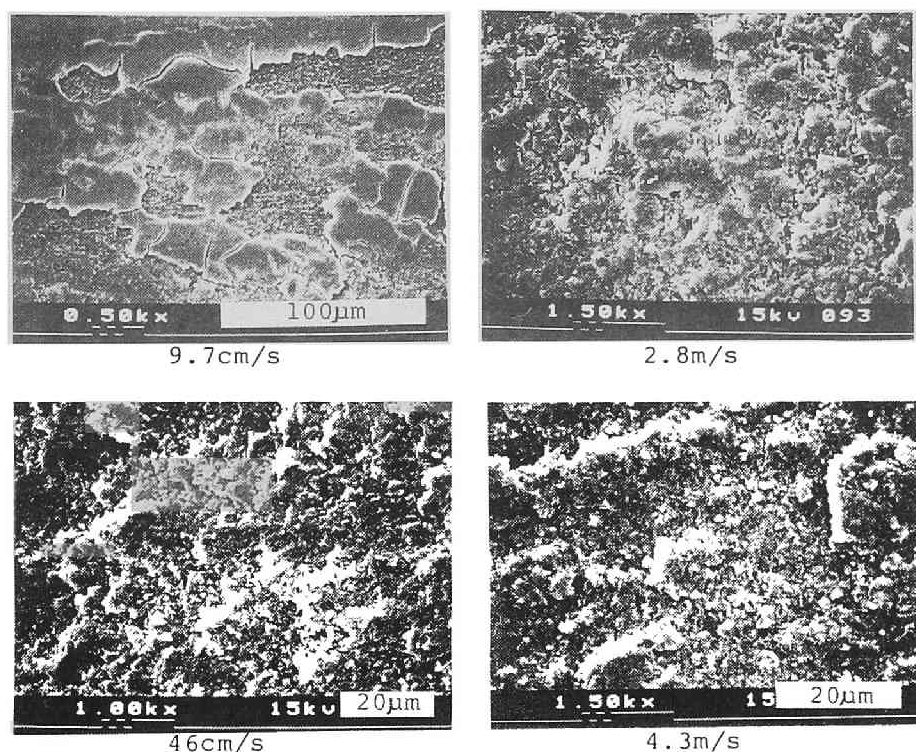


図5.18 AlN 1900℃焼結体の摩耗痕の摺動速度による変化

第3節 炭化ケイ素焼結体

1. 緒 言

代表的な非酸化物セラミックスのひとつである炭化ケイ素は、高温高強度、高硬度など、機械構造材料としての優れた特性を有している。炭化ケイ素は難焼結性であり、その焼結技術や強度、靱性などの基礎的な特性についての報告は数多くなされている^{19)~21)}。しかし、機械の摺動面などで非常に大きな問題となる摩擦・摩耗という特性については、すでに実用化されているメカニカルシールなどの特殊な用途以外、一般的、系統的な研究は少ない^{22), 23)}。

本節では、ホットプレス焼結により炭化ケイ素試料を作製し、その摩擦・摩耗特性を調べることにした。固体同士の摺動摩擦・摩耗についてはピンオンディスク法試験により、また硬い微粒子などによるアブレーション摩耗特性についてはダイヤモンド砥石での研削試験法により測定した。炭化ケイ素の焼結助剤としては、 B_4C や BeO などもよく使用されるが、ここでは Al_2O_3 を選んだ²⁴⁾。ホットプレス温度による焼結体特性の変化を、助剤無添加の場合と比較し、またそれらが摩擦・摩耗特性に与える効果を検討した。

2. 実 験

炭化ケイ素原料粉末としてはイビデン（株）のベータランダムウルトラファイン（ β -、平均粒径 $0.3\mu m$ ）を使用した。その化学分析の結果が表5.2である。ち密な焼結体を得るための焼結助剤として、アルミナ（ Al_2O_3 、Linde 0.3A）を2 wt%添加し、アルミナボールミル混合を24時間行なった。なお、助剤無添加の場合は原料粉末を

表5.2 SiC 粉末の化学分析

化学組成	割合, wt%
SiC	98 up
Total Al	0.03
Total Fe	0.04
Free SiO_2	0.3
Free C	0.4

そのままを用いた。

内側形状 $20 \times 40 \text{ mm}$ の黒鉛型にSiC粉末21gを充填し、圧力 300 kgf/cm^2 まで加圧、高周波誘導により加熱、所定温度で30分間保持することによりホットプレス焼結を行なった。ホットプレス温度は 1800°C 、 1850°C 、そして 1900°C から 2200°C まで 100°C おきに設定し、各温度について2～3個の試料を作製した。

アルキメデス法によりかさ密度を測定したのち、JIS抗折強度試験片形状に切断し、CSF法により破壊靱性、荷重5～20kgfでのビッカース硬度を測定した。

摺動摩擦・摩耗はピンオンディスク法試験機で測定した。相手ディスクにはホットプレス炭化ケイ素を用い、押付荷重1kgf、摺動速度 18 cm/s （摺動円直

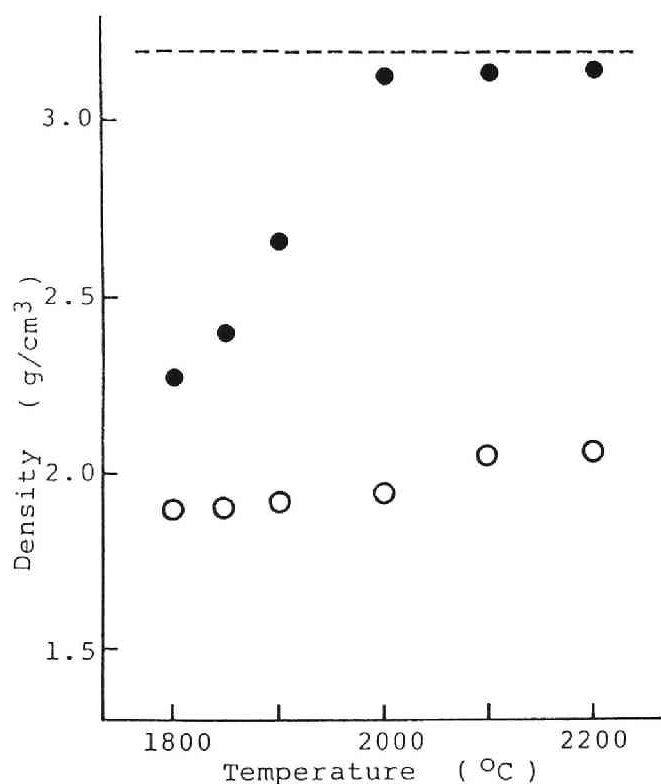


図5.19 SiC焼結体のかさ密度のホットプレス温度による変化

●: Al_2O_3 2 wt% 添加、○: 助剤無添加

径46mm、回転数75rpm)とした。

アブレーション摩耗特性はダイヤモンド砥石(形状100φ×5mm、砥粒SD140番、集中度75、レジンボンド)による研削試験で測定した。JIS形状試験片をエッジ部で接触させ、荷重130gf、摺動速度1.26m/s、水潤滑下で摺動させた。試験片に発生する摩耗痕の切片寸法から求められる摩耗体積は、摺動初期を除けばほぼ摺動距離に比例して増加するので、30分間の予備摺動の後、2時間の試験摺動を行ない、その前後の摩耗体積の増加から比摩耗量 Ws を計算した。なお、かさ密度が低く、摩耗が激しい試料については、予備摺動1分、本摺動3分とした。

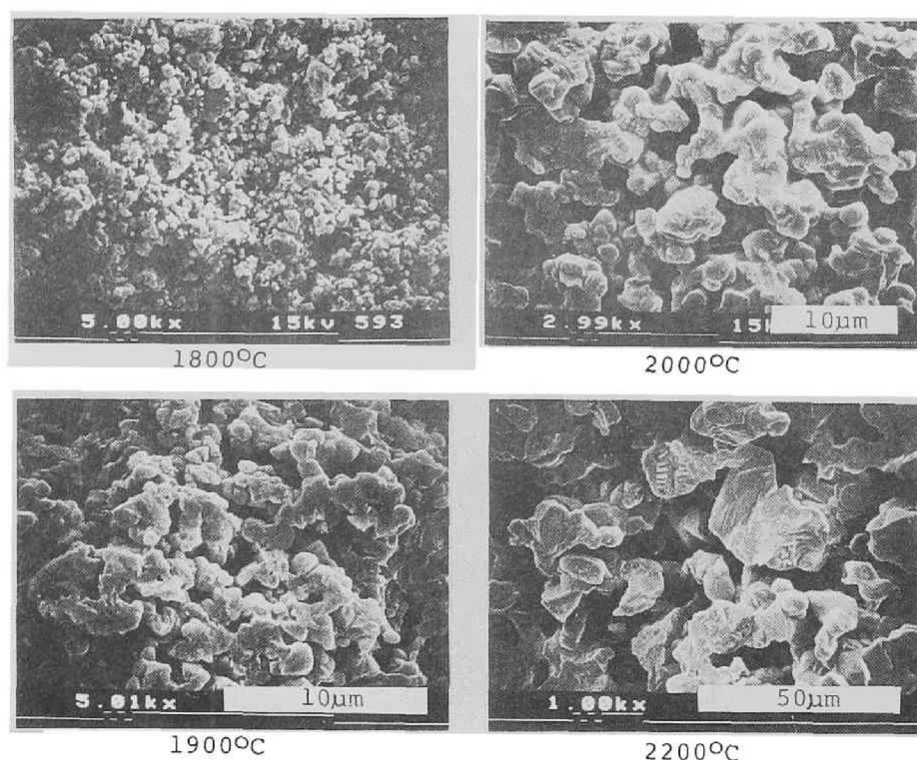


図5.20 助剤無添加焼結体の破断面

3. 結果と考察

3.1 焼結体の特性

炭化ケイ素（SiC）焼結体のかさ密度の ホットプレス温度による変化を図5. 19に示した。助剤無添加の場合、1800℃の1.9g/cm³から2200℃の2.1g/cm³まで、いくらか増加傾向ではあるが、いずれにしる40%近くの気孔を残しており、ほとんど密化していないと言える。それに対して、焼結助剤としてAl₂O₃を2wt%添加すると、かさ密度は1800℃の2.3g/cm³からホットプレス温度とともに急速に増加し、2000℃以上では3.2g/cm³とほぼ理論密度に達している。このように、SiCの密化に対するAl₂O₃添加の効果は顕著である。

図5. 20は助剤無添加の、そして図5. 21はAl₂O₃添加の、SiC焼結体の

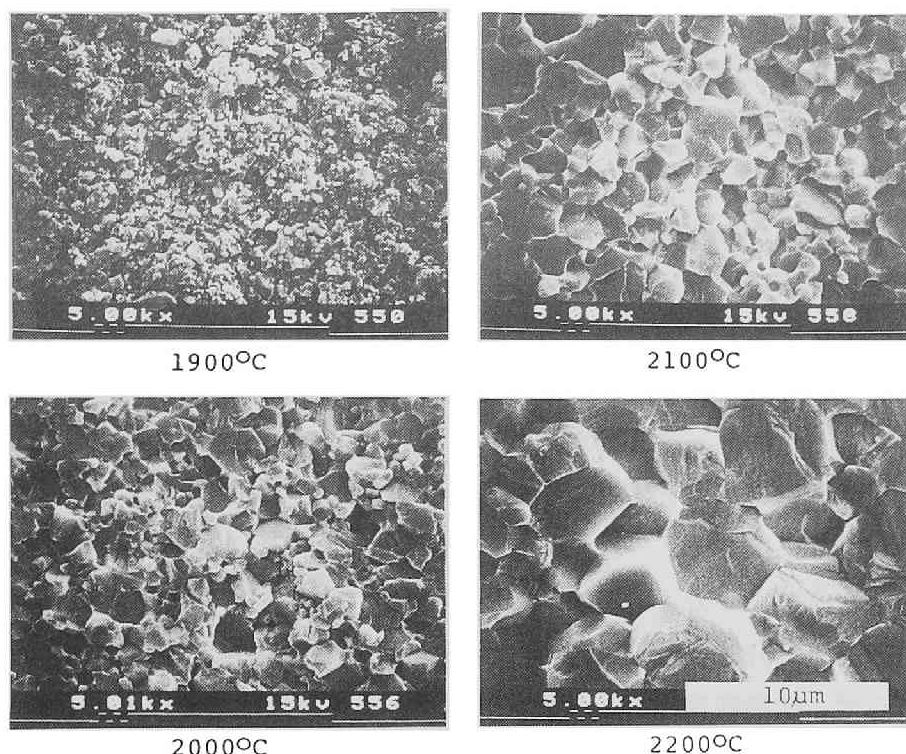


図5. 21 Al₂O₃2wt%添加焼結体の破断面

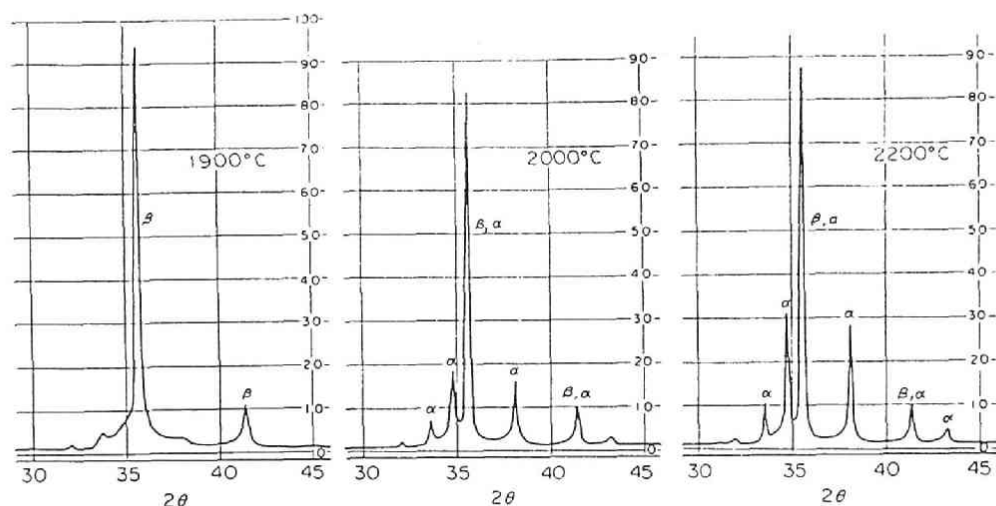


図5.22 Al_2O_3 2 wt% 添加焼結体のX線回折

破断面のSEM写真である。無添加の場合、ホットプレス温度とともに粒子は大きく成長しているが、粒子間にネックが生ずるのみで、多数の気孔が残り、ち密化はほとんど進んでいないことが理解される。 Al_2O_3 添加の焼結体では、無添加のときよりも粒子成長はむしろ抑制されているが、粒子間の強い結合が生じ、気孔が完全に消滅していく様子が分かる。

X線回折によると、助剤無添加ではいずれのホットプレス温度でも原料粉末と同じβ相だけが検出され、α相への転移は起こっていない。一方、 Al_2O_3 を添加すると、図5.22に示すように、2000°C以上でα相への転移が認められ、そのα相の割合はホットプレス温度とともに増加している。

3.2 破壊靱性とビッカース硬度

SiC焼結体の破壊靱性 K_{IC} の変化を図5.23に示した。助剤添加の有無にかかわらず、破壊靱性はホットプレス温度とともに増加している。しかしながら、助剤無添加の試料が Al_2O_3 を添加した試料に近い破壊靱性を示すことは、ち密化度の差から考えても少し疑問である。かさ密度の低い試料では導入されるヌープ圧痕は非常に大きい、それに対応するメディアクラックが実際には発生していないことも考えられる。破壊靱性については、他の測定法による

図5.23 破壊靱性 K_{IC}
のホットプレス温度に
よる変化
● : Al_2O_3 2wt% 添加
○ : 助剤無添加

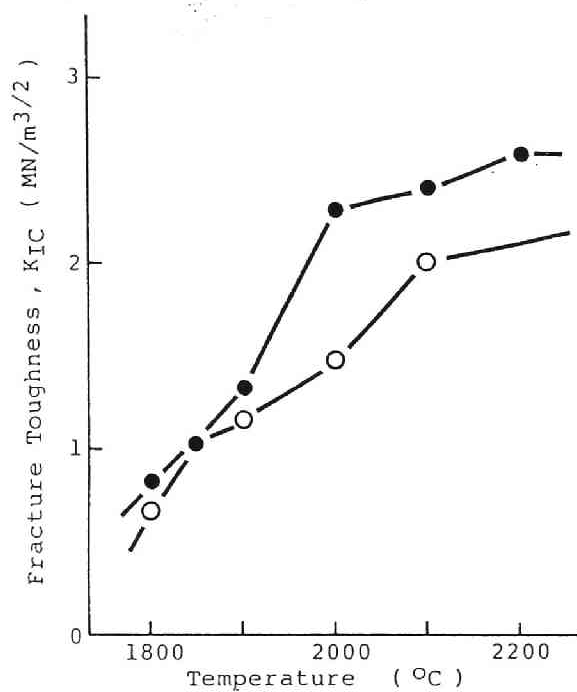


図5.24 ビッカース硬
度 H_v のホットプレス
温度による変化
● : Al_2O_3 2wt% 添加
○ : 助剤無添加

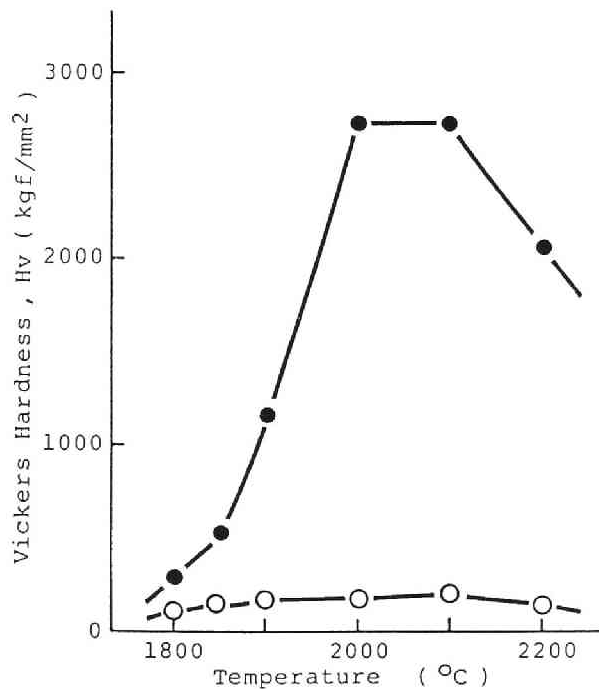
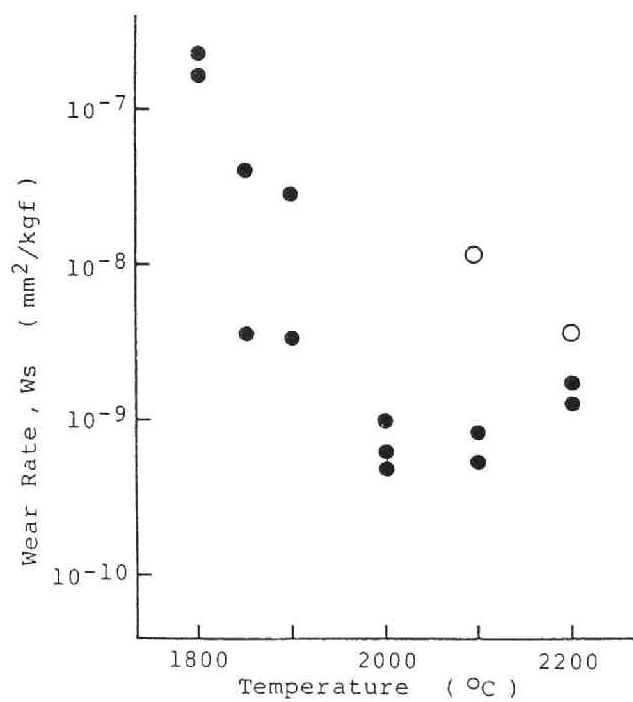
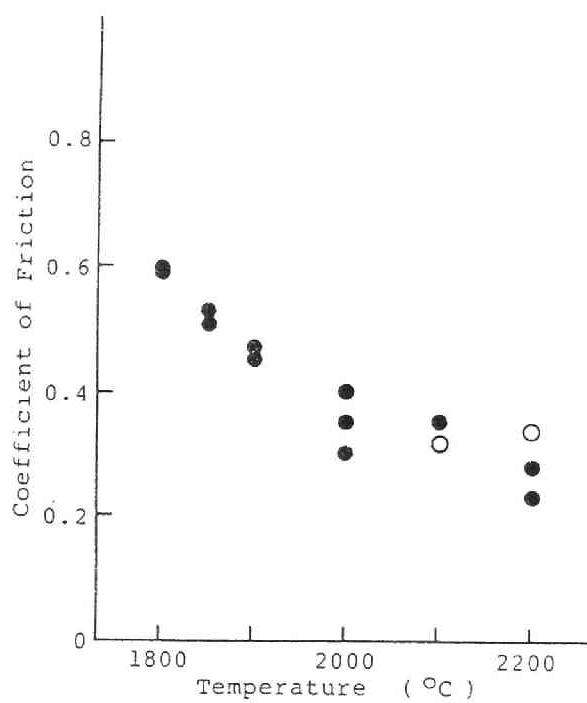


図 5. 25 ピンオンディスク
法で測定された摩擦係
数、比摩耗量の変化
● : Al_2O_3 2 wt% 添加
○ : 助剤無添加



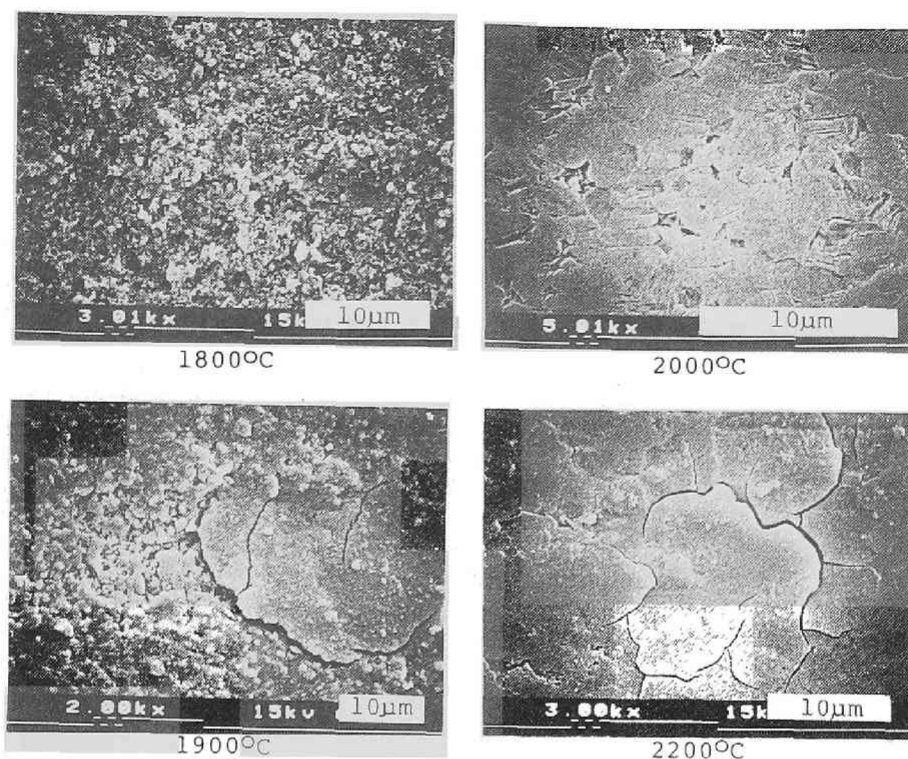


図5.26 Al_2O_3 2wt%添加焼結体の摺動面

確認が必要であるように思われる。

図5.24はビッカース硬度 H_v の変化である。助剤無添加ではほとんど密化していないことに対応して、いずれのホットプレス温度でも $H_v = 100 \sim 200 \text{ kgf/mm}^2$ と非常に低い値である。それに対して、 Al_2O_3 を添加した焼結体では、かさ密度の増加とともに硬度も急速に増加し、 $2000 \sim 2100^\circ\text{C}$ では $H_v = 2700 \text{ kgf/mm}^2$ に達する。それ以上の温度では粒子成長の影響か、若干低下していくようである。

3.3 摺動摩擦・摩耗特性

ピンオンディスク法により測定したSiC焼結体の摩擦係数 μ および比摩耗量 W_s の変化を図5.25に示した。 Al_2O_3 を添加した焼結体の比摩耗量は、 1800°C では $W_s = 10^{-7} \text{ mm}^2/\text{kgf}$ 以上と非常に高いが、ホットプレス温度とともに急

速に低下し、2000～2100℃では $Ws = 10^{-13} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 以下と極めて低くなる。しかし、2200℃では逆に若干増加する。これはビッカース硬度の逆数にちょうど対応していて、摺動摩耗が試料の硬度、あるいはそれに関係するかさ密度や粒子径に大きく支配されていることを表わしていると言える。また、摩擦係数もホットプレス温度とともに低下し、比摩耗量に対応する変化をしている。

Al_2O_3 添加試料の摺動面SEM観察の結果を図5.26に示した。1800℃では破断面と区別がつかず、粒子間の結合力が弱いので粒子が次々と脱落し、急速に摩耗している様子を表わしている。ホットプレス温度が上昇するとともに、焼結が進み粒子間の結合が強固になる。それに応じて、粒子の脱落は当然少なくなり、ポリッシュされたような摺動面が表われる。このような摩耗機構の変化により比摩耗量が減少していくと考えられる。2200℃になると摺動面に多数の

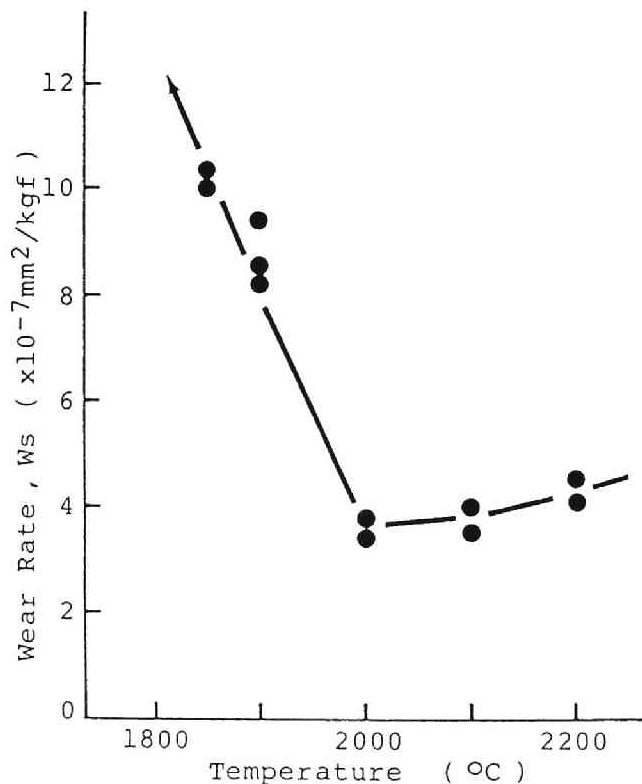


図5.27 Al_2O_3 2wt%添加焼結体のアブレーション
摩耗特性、2時間試験

クラックが発生し、比摩耗量の若干の増加に対応している。なお、図5.25の白丸は助剤無添加のものである。ホットプレス温度2000℃以下では強度不足のため試料が破損して測定できず、それ以上の温度でもち密化が進んでいないので、比摩耗量は Al_2O_3 助剤添加に比べてかなり高いようである。

3.4 アブレーション摩耗特性

Al_2O_3 を添加したSiC焼結体のアブレーション摩耗試験の結果を図5.27に示した。比摩耗量は1800℃から2000℃まで急速に低下し、2100℃から2200℃へは逆に少し増加している。これは摺動摩耗の結果とほぼ同様である。図5.28は摺動面のSEM写真であるが、1800℃では粒子の脱落が主で急激な摩耗の様子を示している。1900℃以上ではダイヤモンド砥粒により切削されたスクラッチとそれにとまなう破壊ピットが認められる。定性的にその量は比摩耗量に

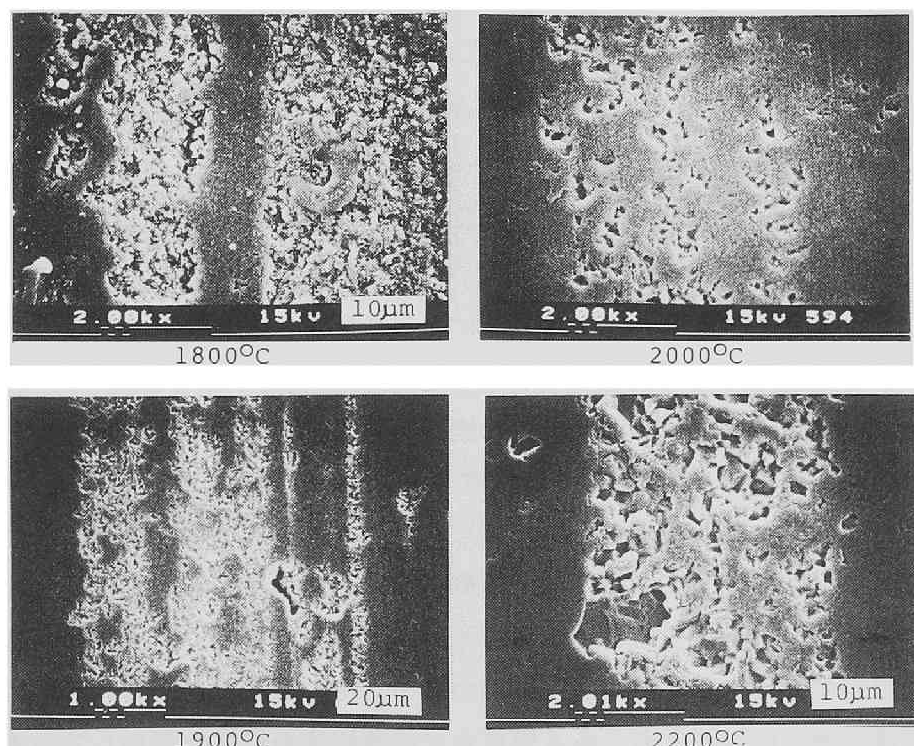


図5.28 Al_2O_3 2 wt% 添加焼結体のアブレーション摩耗痕

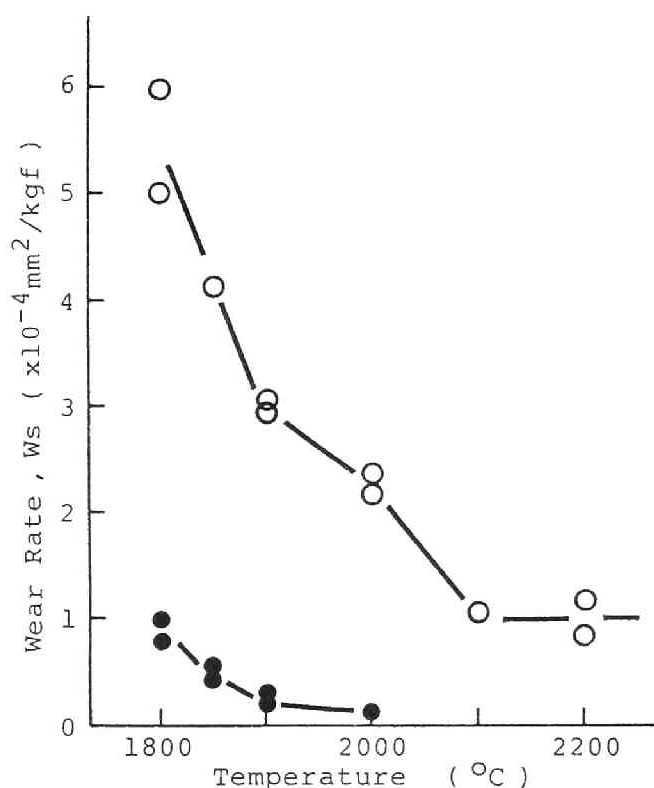


図5.29 SiC焼結体のアブレーション摩耗特性、3分間試験

● : Al_2O_3 2 wt% 添加、○ : 助剤無添加

比例しているようであり、特に2200℃になるとかなり大きな割合でピットが発生している。

2時間の摺動では摩耗が大きすぎて測定できない助剤無添加の焼結体について、3分間摺動による結果が図5.29である。同じ条件で測定した Al_2O_3 添加の焼結体のデータも比較のため追加した。比摩耗量はホットプレス温度とともに低下している。図5.30に示す摺動面のSEM観察から分かるように、ホットプレス温度が上昇するとともに粒子成長だけではなく、粒子間の結合もいくらか強固になっているのが原因と思われる。その意味で、図5.23の破壊靱性は正確な値ではなくとも、ある程度までは焼結体の特性を表わしているのかもしれない。

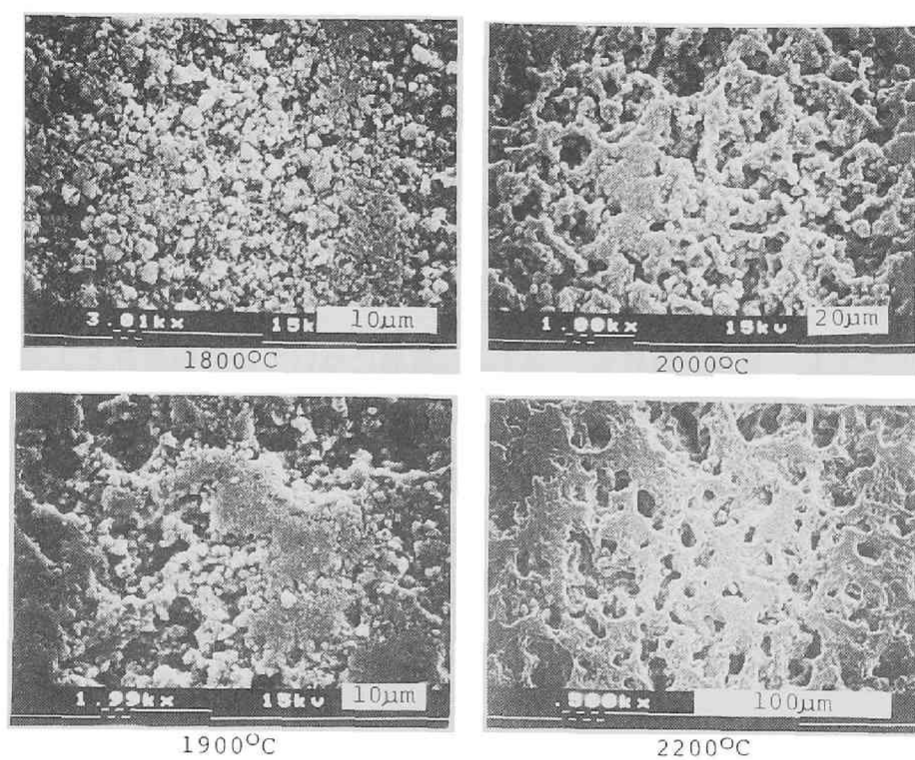


図5.30 助剤無添加焼結体のアブレーション摩耗痕

4. 結 論

助剤無添加および2 wt%の Al_2O_3 を添加した炭化ケイ素(SiC)焼結体をホットプレス法により作製し、その摺動摩擦・摩耗およびアブレーション摩耗のホットプレス温度による変化などを検討した。その結果、以下のような結論を得た。

(1) 助剤無添加ではほとんど密化せず、 Al_2O_3 を添加すれば、ホットプレス温度とともにかさ密度は増加し、2000℃以上でほぼ理論密度に到達する。

(2) ビッカース硬度は助剤無添加では非常に低く、 Al_2O_3 を添加すれば、ホットプレス温度とともに急速に増加し、2000～2100℃にピークを示す。

(3) Al_2O_3 添加SiC焼結体のSiCディスクに対する摺動摩耗量は、ビッカース硬度の逆数に対応した変化を示した。

(4) アブレーション摩耗も、 Al_2O_3 添加については摺動摩耗とよく似た変化であり、助剤無添加では前者に比べてかなり激しい摩耗を示した。

[第5章 参考文献]

- 1) K.H.Jack, J.Mater.Sci., 11, 1135 (1976)
- 2) K.H.Jack, Science of Ceramics, 11, 125 (1981)
- 3) Z.K.Huang, P.Greil and G.Petzow, J.Am.Ceram.Soc., 66, C96 (1983)
- 4) M.Mitomo, H.Tanaka, K.Muramatsu, N.Ii and Y.Fujii, J.Mater.Sci., 15, 2661 (1980)
- 5) 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政, 三友護, 窯業協会誌, 94, 183 (1986)
- 6) 三友護, 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政, 品川技報, 29, 1 (1985)
- 7) F.F.Lange, Am.Ceram.Soc.Bull., 62, 1369 (1983)
- 8) 津久間孝次, 窪田吉孝, 延谷宏治, 窯業協会誌, 92, 233 (1984)
- 9) H.Czichos, S.Becker and J.Lexow, Wear, 114, 109 (1987)
- 10) 岩佐美喜男, 潤滑, 31, 449 (1986)
- 11) 安斎和雄, 岩瀬暢男, 杉浦康之, 東芝レビュー, 39, 500 (1984)
- 12) 篠崎和夫, 柘植章彦, "絶縁・誘電セラミックス", シーエムシー (1985) P.49
- 13) K.Komeya, Am.Ceram.Soc.Bull., 63, 1158 (1984)
- 14) K.S.Mazdiasni, R.Ruh and E.E.Hermes, Am.Ceram.Soc.Bull., 64, 1149 (1985)
- 15) 酒井利和, 窯業協会誌, 86, 125 (1978)
- 16) T.Sakai, J.Am.Ceram.Soc., 64, 135 (1981)
- 17) 水野万亀雄, 潤滑, 25, 801 (1980)
- 18) 岩佐美喜男, "新材料と潤滑", 日本潤滑学会 (1985) P.17
- 19) S.Prochazka and R.J.Charles, Am.Ceram.Soc.Bull., 52, 885 (1973)
- 20) Y.Takeda, K.Nakamura, K.Maeda and M.Ura, Advanced Ceram.Mater., 1, 162 (1986)
- 21) W.A.Zdaniewski and H.P.Kirchner, J.Am.Ceram.Soc, 70, 548 (1987)

- 22) 衣笠比佐志, セラミックス, 18, 47 (1983)
- 23) D.C.Cranmer, J.Mater.Sci., 20, 2029 (1985)
- 24) F.F.Lange, J.Mater.Sci., 10, 314 (1975)

第6章 セラミックスの特性 と摩耗との関係

構造用セラミックスの重要な特性値として硬度および破壊靱性がある。セラミックスの機械的な性質が硬度と破壊靱性だけで代表されるわけではなく、また必ずしも両者が相互に独立した変数ではないと考えられるが、各種の摩擦・摩耗特性を硬度と破壊靱性によってどこまで記述できるかは興味ある問題である。本章では、酸化物を含む各種の構造用セラミックスについて、その硬度および破壊靱性と摩耗特性との関係を詳しく検討する。第1節ではピンオンディスク法による摺動摩耗、第2節ではアブレーション、第3節ではエロージョン摩耗を扱う。最後に第4節として、ここで使用した構造用セラミックスを代表する6種の材質について、実用上重要な金属との摺動特性をボールオンディスク法で測定した結果を付け加えた。

第1節 摺動摩耗特性

1. 緒言

摩擦・摩耗は2種類の固体が接触する結果生ずる現象であるので、接触摺動条件や両者の相対的な力学的特性など、多くの因子の影響を受ける。本節では基礎的な試験法であるピンオンディスク法を採用した。前章までに検討した主要な4種類の構造用セラミックス^{1)・2)}からピンとディスクを作製し、それら相互間の摩擦・摩耗特性を測定し、セラミックスのビッカース硬度や破壊靱性との関係を論じることとした。セラミックスの機械的特性としては硬度、破壊靱性以外にヤング率や強度など数多いが、硬度は接触面積に、破壊靱性はクラックの発生や進展を支配する特性値であり、摩擦・摩耗に大きな影響を与えていることが予想される。摺動相手材によってセラミックスの摩擦・摩耗は変化すると思われるが、金属相手あるいは同一材質のセラミックス間で実験されることが多く^{3)・6)}、相手材の影響を調べた報告例は少ない^{7)・8)}。実用上も異なる材質間の摩擦・摩耗の測定は意義あることと思われる。

2. 実 験

本実験に用いた 炭化ケイ素 (SiC)、窒化ケイ素 (Si_3N_4)、アルミナ (Al_2O_3) および強化ジルコニア (ZrO_2) の試料破断面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一部を図 6. 1 に示した。

SiC については、ホットプレス法 (HPSC)、常圧焼結法 (NSSC)、それに Si 注入法 (RBSC) による 3 種の焼結体を用いた⁹⁾。X 線回折によると HPSC と NSSC は完全な α 相、RBSC は α 相にいくつかの Si が残留していた。破断面の SEM 観察によれば、HPSC はほぼ完全に密化していた。NSSC は HPSC に比べて粒子が大きく、粒界に沿ってかなりの気孔が認められた。RBSC は結合の弱い Si 部分で破壊するためか、粒界破壊に近い破断面を示し、粒子はいくらか丸みをおびている。

Si_3N_4 については、ホットプレス品 (HPSN) と常圧焼結品 (NSSN)、および第 3 章第 1 節でホットプレス成形した 3 種の試料を用いた。この 3 種は焼結助剤として 5 wt% MgO (5MgO)、5 mol% Y_2O_3 + 5 mol% Al_2O_3 (5Y5A)、5 mol% Y_2O_3 + 5 mol% La_2O_3 (5Y5L) をそれぞれ添加したものである。5Y5L 以外はほとんど完全に β 相化していて、すべて針状粒子がからみあった組織を有している。HPSN は粒径が小さく $1\ \mu\text{m}$ 程度、NSSN、5MgO、5Y5A は粒径 $2\sim 5\ \mu\text{m}$ 程度であった。5Y5L は β 相化が不完全で約 20% の α 相が残存していて、針状組織の発達もまだ不十分なようである。

Al_2O_3 については、常圧焼成品 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$) および市販の高純度アルミナ (日本化学陶業、SSA-S) を用いた。いずれもほとんど完全に密化しているが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$ の方が粒子が細かく、粒界の気孔が、また SSA-S では粒内に取り残された気孔が若干認められた。

強化ジルコニア (ZrO_2) としては、市販の常圧焼結品 (日本化学陶業、YTZ) と HIP により高強度化された焼結体 ($\text{ZrO}_2\text{-T}$) の 2 種、およびそれらと比較するために Y_2O_3 により完全に安定化された焼成品 (ZR-8Y) を用いることにした。強化 ZrO_2 はいずれも $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子の集合体であり、粒界破壊を示しているが、ZR-8Y は大きく粒子成長していて、完全な

粒内破壊を示し、粒内には多数の丸い気孔が認められる。

各試料は $60\phi \times 10\text{mm}$ のディスク形状であり、 $40\phi \times 8\text{mm}$ のものが一部（5MgO、5Y5A、5Y5L）含まれている。各試料のビッカース硬度Hvは荷重1～30kgfを30秒間印加して測定した¹⁰⁾。低荷重で幾分高い値を示す試料がいくつかあった以外は、硬度の荷重依存性はほとんど認められなかった。同時にビッカース圧痕の対角線方向に発生するクラックの長さから K.Niihara等の式を用いて破壊靱性 K_{IC} を計算した¹¹⁾。各試料よりJIS抗折強度試験片を切り出し、CSF法によっても破壊靱性を測定した。両測定値はかなり良好な相関を示したので¹²⁾、以下では後者の値を採用した。

各試料のビッカース硬度と破壊靱性の関係を図6.2に示した。SiCは高硬度、低靱性、逆に強化 ZrO_2 は高靱性、低硬度であり、製法等による大きな差異は認められなかった。なお完全に安定化されているZR-8Yの破壊靱性は強化 ZrO_2 に比べて非常に低くなっている。ホットプレス法の Si_3N_4 では硬度が $H_v = 1400 \sim 1600\text{kgf/mm}^2$ 、破壊靱性が $K_{IC} = 5 \sim 6\text{MN/m}^{3/2}$ であり、常圧焼結品では硬度、破壊靱性ともより低くなっている。 Al_2O_3 の硬度は Si_3

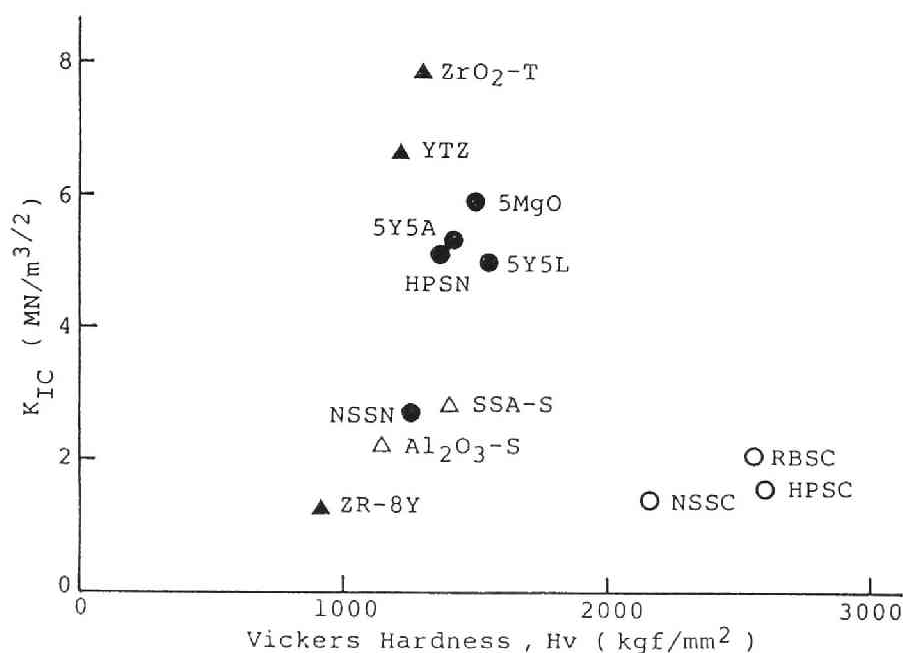


図6.2 各試料のビッカース硬度Hvと破壊靱性 K_{IC} との関係

N₄と同程度、破壊靱性は常圧焼結のSi₃N₄に近い値である。

各セラミックス間の摩擦・摩耗特性はピンオンディスク法により測定した。荷重は1 kgf、摺動速度は18cm/s（摺動円直径50mm、回転数67rpm）と設定し、相手ディスクにはHPSC、HPSN、Al₂O₃-SおよびYTZを用いた。

3. 結果と考察

3.1 炭化ケイ素に対する摺動

ホットプレス炭化ケイ素（HPSC）ディスクに対する各試料ピンの摩擦係数 μ 、比摩耗量 Ws をビッカース硬度 Hv を横軸として図6. 3に示した。摩擦係数については、SiCピンが $\mu=0.2$ 程度、他のセラミックスピンも $\mu=0.3\sim0.4$ の範囲であり、SiCディスクに対する摩擦係数はかなり低いと言える。比摩耗量については、SiC、ZrO₂ピンが $Ws=10^{-9}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度と非常に低く、Al₂O₃ピンは $Ws=10^{-8}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度であり、いずれも同材質の試料内の差異は比較的少ない。一方、Si₃N₄ピンは $Ws=10^{-7}\sim10^{-8}\text{mm}^2/\text{kgf}$ の範囲にあり、試料により1桁近いばらつきが生じている。同じデータを破壊靱性 K_{IC} に対してプロットしたのが図6. 4である。摩擦係数、比摩耗量とビッカース硬度の関係はあまりはっきりしないが、破壊靱性との間にはいくらか正の相関が認められる。

3.2 窒化ケイ素に対する摺動

ホットプレス窒化ケイ素（HPSN）ディスクに対する摩擦係数、比摩耗量を図6. 5に示した。SiCピンはSiCディスクに対すると同様に摩擦係数、比摩耗量ともかなり低い値を示していた。ZrO₂ピンの比摩耗量はSiCディスクに対するよりも1桁近く上昇しており、Si₃N₄、Al₂O₃ピンも幾分上昇している。なお、ZR-8YピンはSiCディスク以外では摺動により破損することが多く、測定は不可能であった。

摩擦係数、比摩耗量とビッカース硬度の間には負の相関があるようであり、一方、破壊靱性との間には明らかに正の相関が認められた。図6. 6に摩擦係数と比摩耗量の関係を示した。摺動速度と荷重、それに摩擦係数との積が摩擦による仕事であり、その大部分は摩擦熱となって放出されるが、その一部は摩

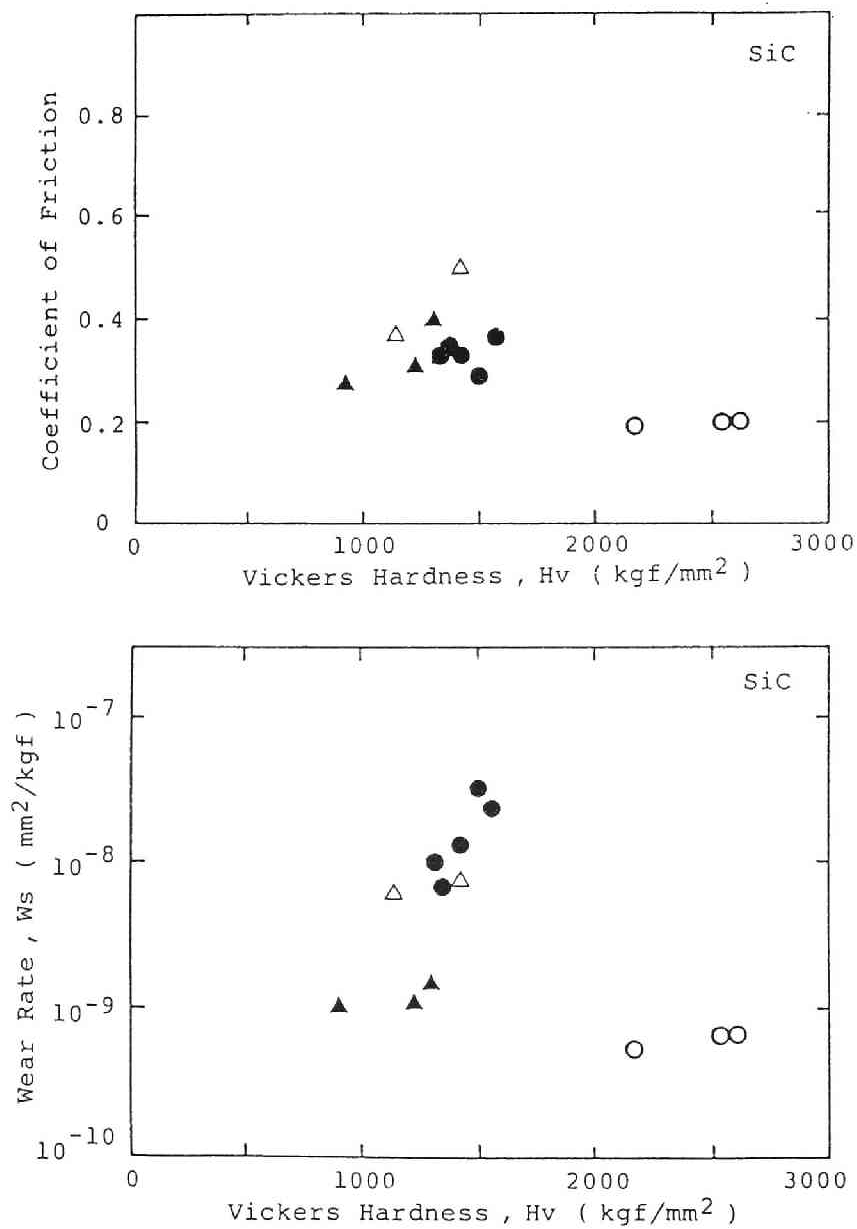


図6.3 炭化ケイ素ディスクに対する摩擦係数、比摩耗量のビッカース硬度依存性

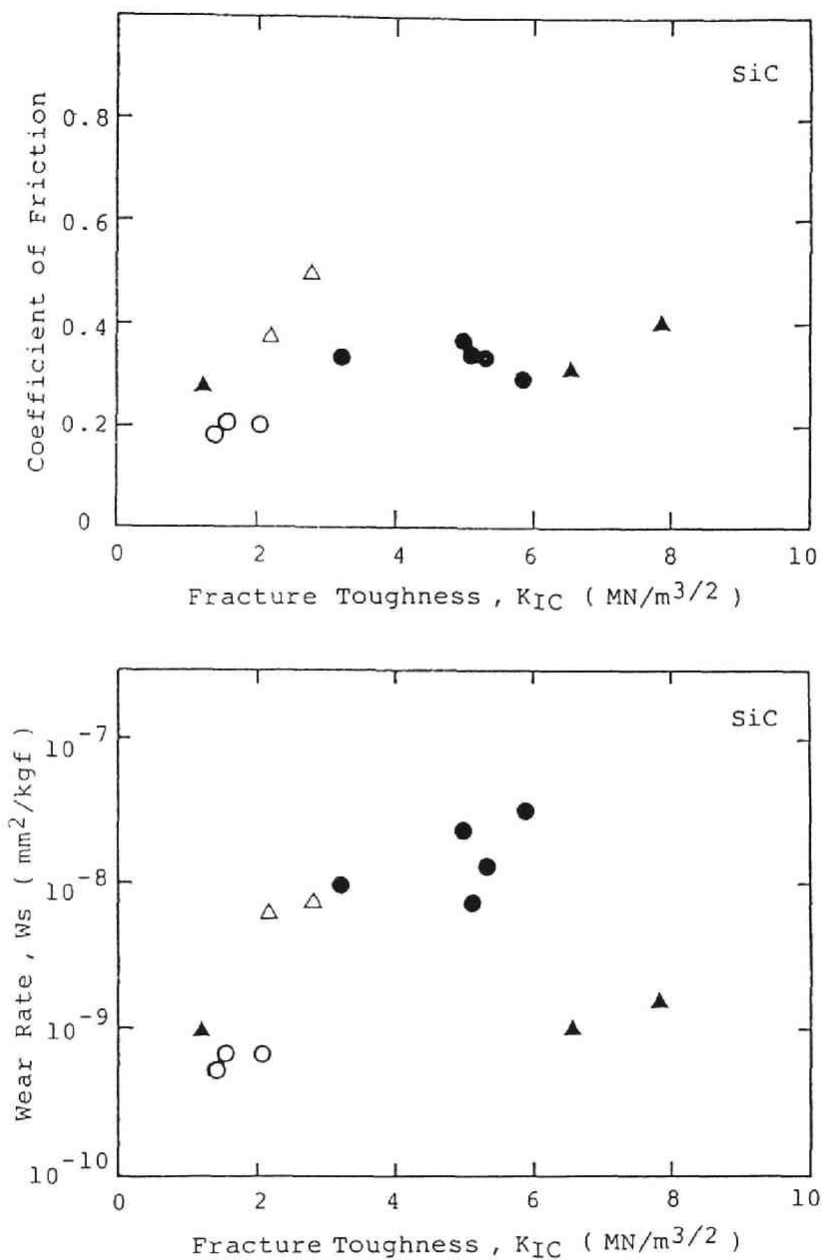


図6.4 炭化ケイ素ディスクに対する摩擦係数、比摩耗量の破壊靱性依存性

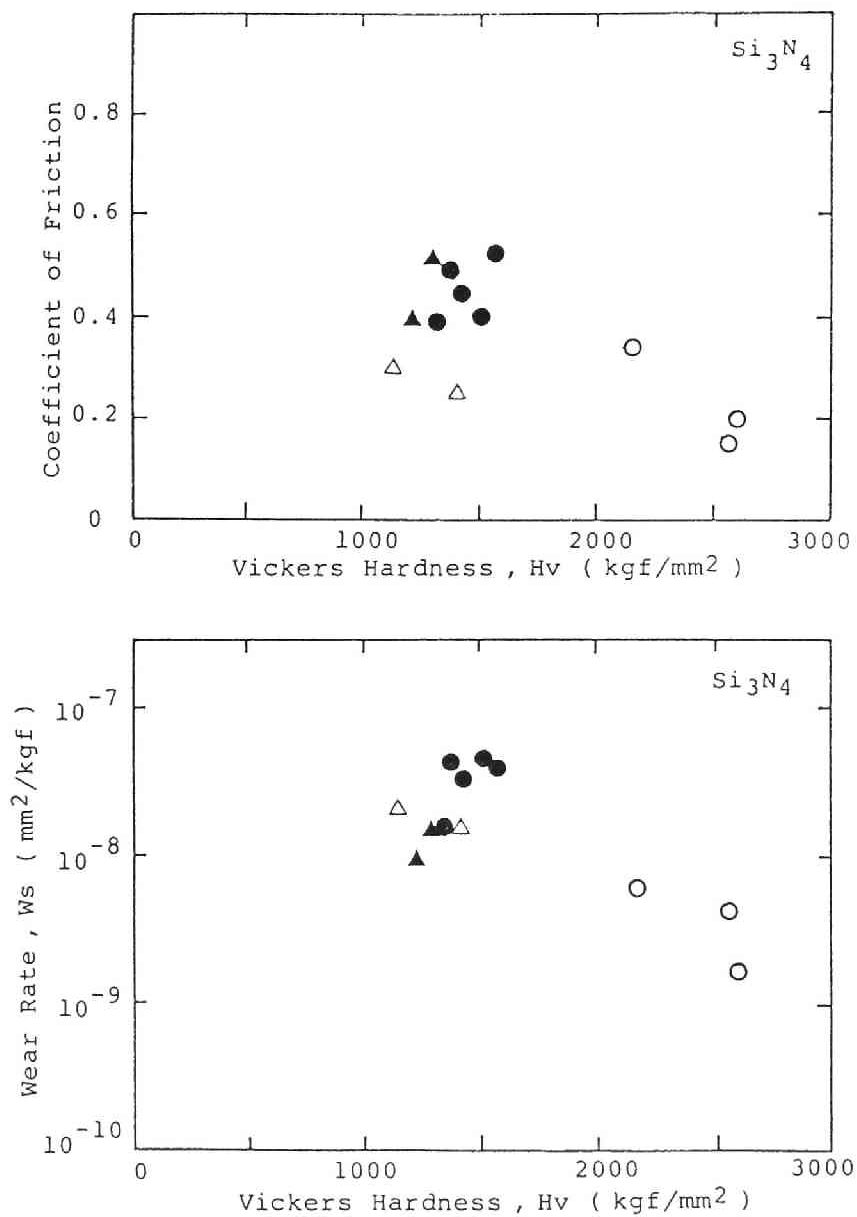


図6. 5 窒化ケイ素ディスクに対する摩擦係数、比摩耗量のビッカース硬度依存性

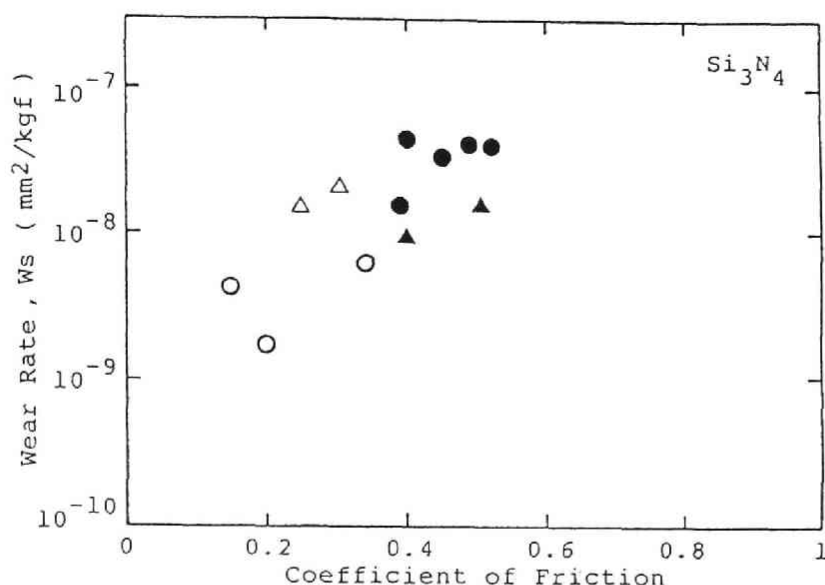


図6.6 窒化ケイ素ディスクに対する摩擦係数と比摩耗量との関係

耗粉を発生することに消費される。その意味で摩擦係数と比摩耗量の間に正比例的な関係が予測されるが¹³⁾、セラミックスに関する今回の測定についてもその関係が成立している。

3.3 アルミナに対する摺動

常圧焼成アルミナ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-S}$) ディスクに対する摺動実験の結果を図6.7に示した。 SiC 、 Al_2O_3 ピンの比摩耗量は $W_s = 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 以下であるが、 ZrO_2 ピンは Si_3N_4 ディスクに対するよりもかなり摩耗が激しいと言える。また、摩擦係数についても Si_3N_4 ディスクに対するよりも全体的に高くなっている。摩擦係数、比摩耗量とビッカース硬度との間には負の相関が、破壊靱性との間には正の相関が幾分認められた。

3.4 相転移強化ジルコニアに対する摺動

常圧焼結の強化ジルコニア (YTZ) ディスクに対する結果を図6.8に示した。 SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 ピンの比摩耗量は Al_2O_3 ディスクに対するのと同程度であるが、 ZrO_2 ピンの比摩耗量は $W_s = 10^{-7} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 以上と非常に高

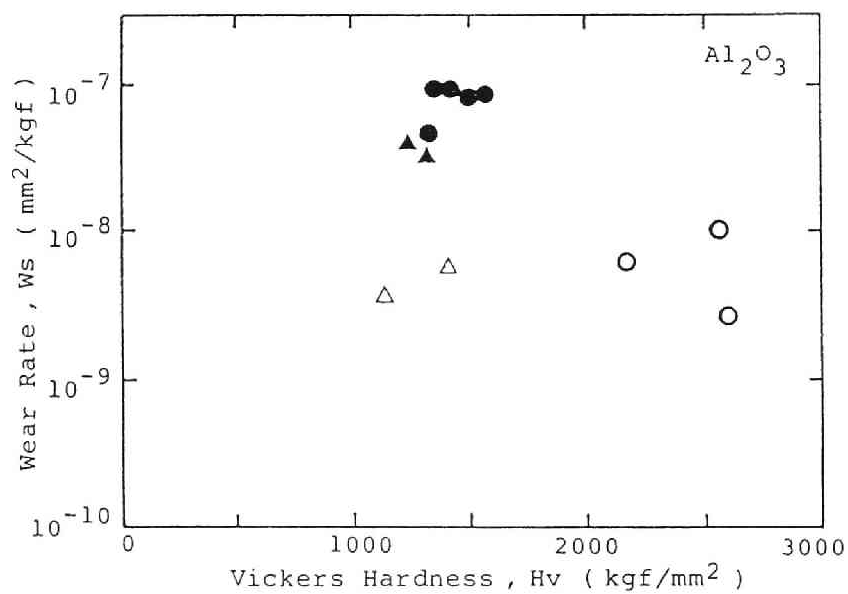
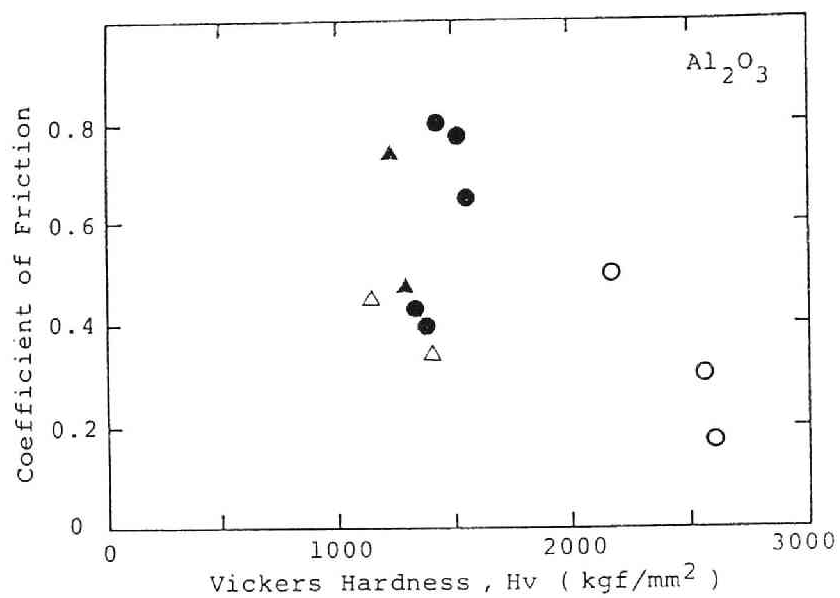


図6.7 アルミナディスクに対する摩擦係数、比摩耗量のビッカース硬度依存性

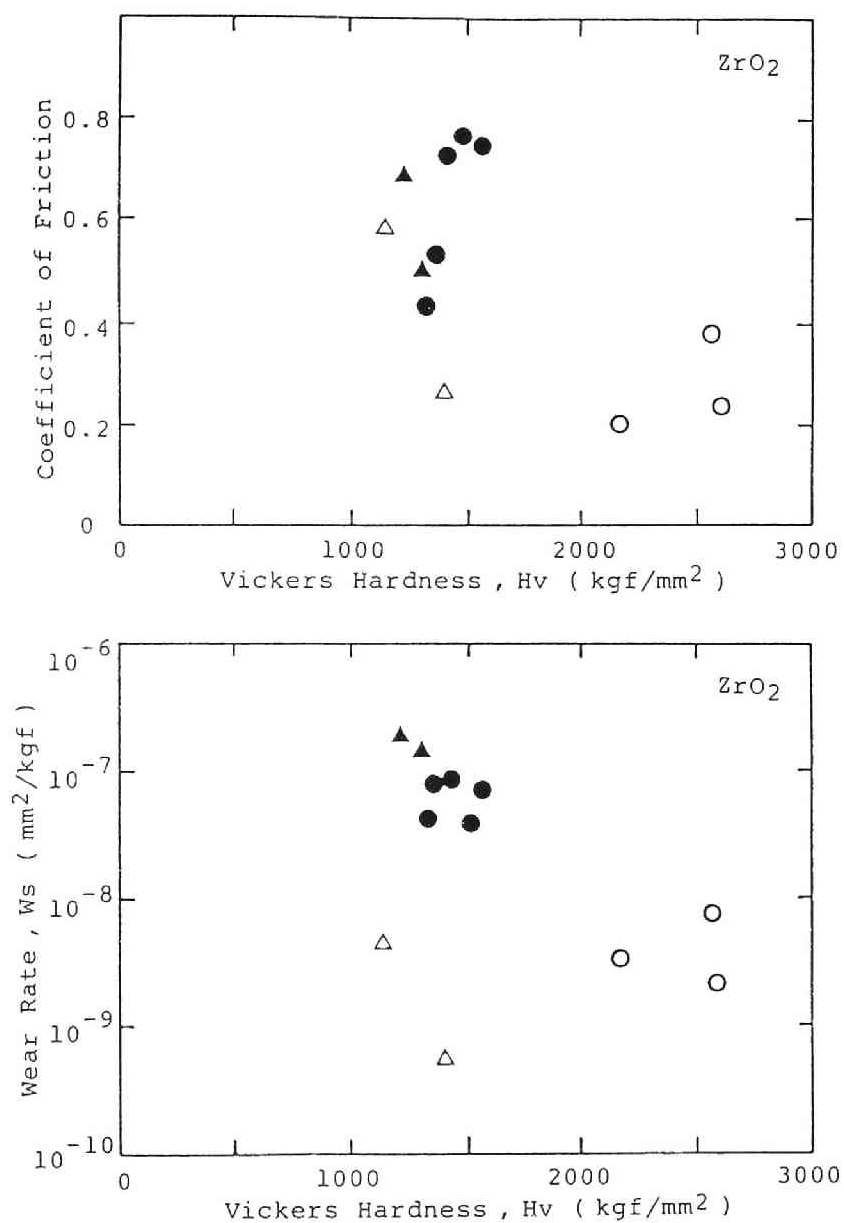


図6. 8 ジルコニアディスクに対する摩擦係数、比摩耗量のビッカース硬度依存性

くなっている。摩擦係数、比摩耗量とビッカース硬度の間には負の相関があり、破壊靱性とは正の相関が認められた。

3.5 材質による摩擦・摩耗の変化

各セラミックス間の摩擦係数、比摩耗量は、 Si_3N_4 ピンのように製法などによる同材質の試料内のばらつきがかなり大きい場合もあるが、ほとんどはセラミックス材質の組み合わせにより決定されていると言えるであろう。各々のセラミックス材質の組み合わせに対して、各試料について測定された摩擦係数、比摩耗量の平均値を用いてまとめると図6、9のようになる。

SiC ピンはいずれのディスクに対しても摩擦係数は $\mu=0.2$ 、比摩耗量は $W_s=10^{-9}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度と非常に低く、優れた摺動特性を示していると言える。 SiC はこれらの材質のなかで最も硬度が高く変形しにくいこと、熱伝導率が高く摩擦熱を放散しやすいこと、および SiC の表面部が摩擦により分解し潤滑性のある黒鉛質を生ずるなどの原因が考えられる。

Al_2O_3 ピンは試料の製法による若干のばらつきがあるものの、 SiC に次いで比摩耗量が低く、優れた摩擦・摩耗特性を示している。 Al_2O_3 も比較的硬いこと、および Al_2O_3 は生成エネルギーの大きな酸化物であって大気中では化学的に非常に安定であることなどが原因と思われる。

Si_3N_4 ピンは摩擦係数が $\mu=0.4\sim 0.8$ 、比摩耗量が $W_s=10^{-7}\text{mm}^2/\text{kgf}$ に近く、かなり高い値であり、摺動部材などとして使用するには、もう少し摩擦係数、比摩耗量を下げる工夫が必要であると思われる。 Si_3N_4 は摩擦発熱などで高温になると大気中では不安定で窒素と SiO_2 などに分解する。 Si_3N_4 は他の化学的に安定なセラミックスに比べて、このようなトライボケミカル反応によって摩耗が促進されていると考えられる。

ZrO_2 ピンは他のセラミックスと比べてやや特異であって、相手ディスク材質によって摩擦・摩耗が大きく変化する。すなわち、相手ディスク材質が SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の順に摩擦係数、比摩耗量が増加し、特に ZrO_2 ディスクに対しては $W_s=10^{-7}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 以上の非常に急速な摩耗を示している。この順位は試料ディスクの熱伝導率の順であって、おそらく熱伝導が極端に悪い ZrO_2 ピンでは相手ディスクの熱伝導も悪ければ、摩擦発熱により接触

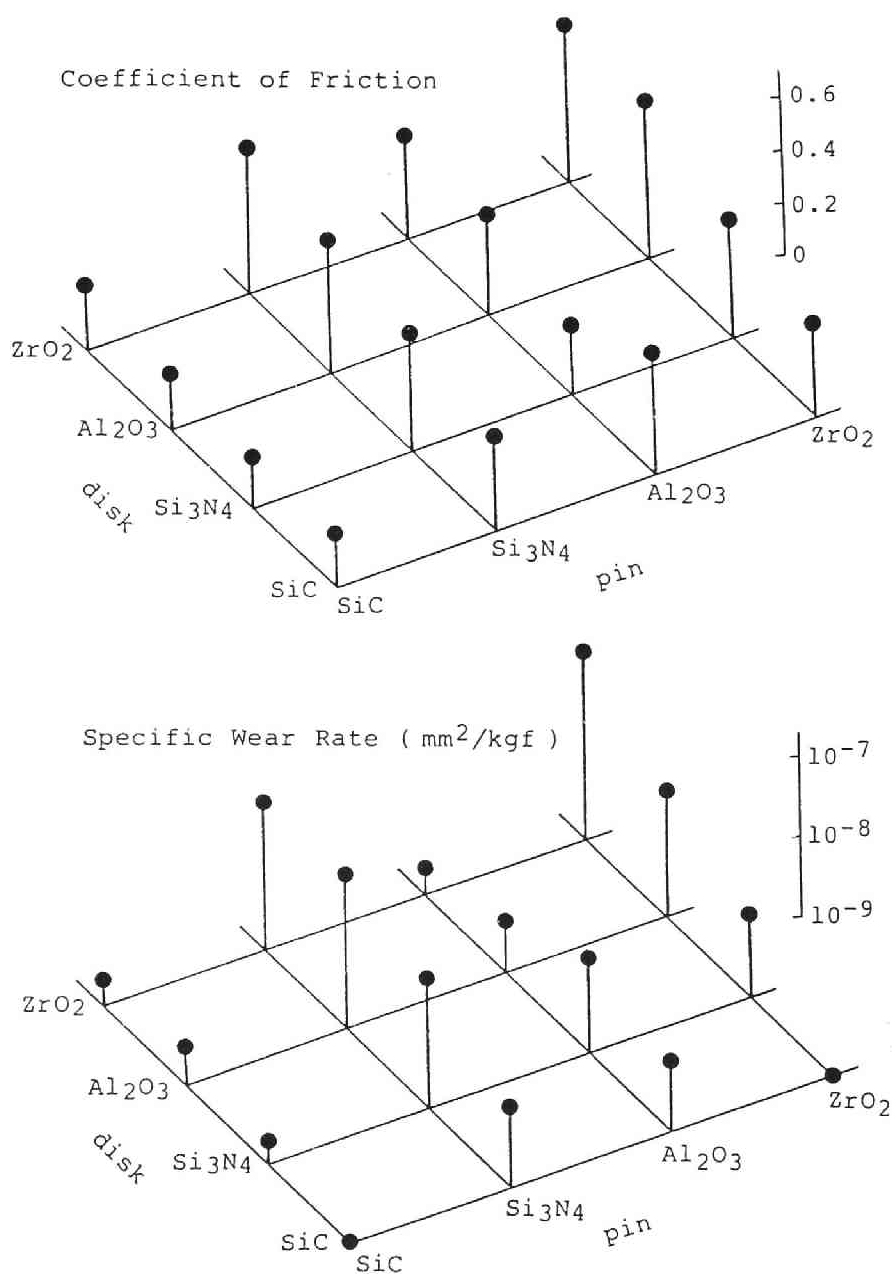
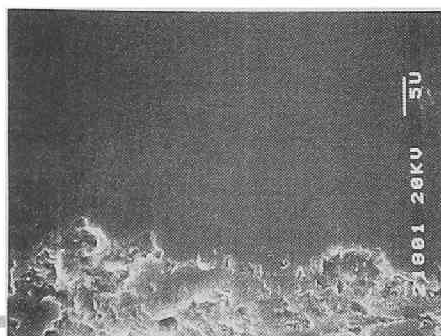


図6. 9 各材質の組合せによる摩擦係数、比摩耗量の変化

点がかなり高温になり、それが大きく影響しているのではないかと考えられる。 ZrO_2 は準安定な正方晶の存在によって強化されていて、その正方晶が高温によって単斜晶に相転移することなども摩耗を促進する要因であろう。

ディスク側のセラミックス材質としては、 Al_2O_3 ピンに対してはいくらか違っているが、ほぼ、 SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 の順に相手ピンの摩耗が増大していた。この順位は硬度や熱伝導率の順に一致していて、破壊靱性との関係は少ないようである。相手材の硬度が高いほど接触面積が少なくなり、摩耗が少なくなるというのは、凝着摩耗の理論に一応合致している。また、 ZrO_2 ピンの項でも述べたが、接触点温度が摩耗に関係するとすれば、熱伝導と摩耗が関係することも定性的には理解される。この実験条件はかなりマイルドなので、脆性破壊的な摩耗の寄与の少ないことが、破壊靱性との関係が明らかでない原因のひとつと思われる。

以上のことを確認するため、各試料ピンの摺動面をSEMで観察した。その結果の一部を図6、10に示した。 SiC ピンはいずれのディスクに対しても非常に平坦な摺動面であり、摺動による粒子の脱落はほとんど発生せず、各粒子がゆっくりとすり減っていくのみであって、これが非常に低い摩擦係数、比摩耗量と関係していると思われる。 $RBSC$ ピンでは粒界の Si 部分がエッチングされたように除去されている様子が観察されるが、 SiC 粒子の摩耗は他の試料と同様であろう。 Si_3N_4 ピンもかなり平坦な摺動面ではあるが、粒界にクラックが発達し、構成粒子が少しずつ脱落していったと思われる様子も認め



HPSC/HPSC



RBSC/HPSN

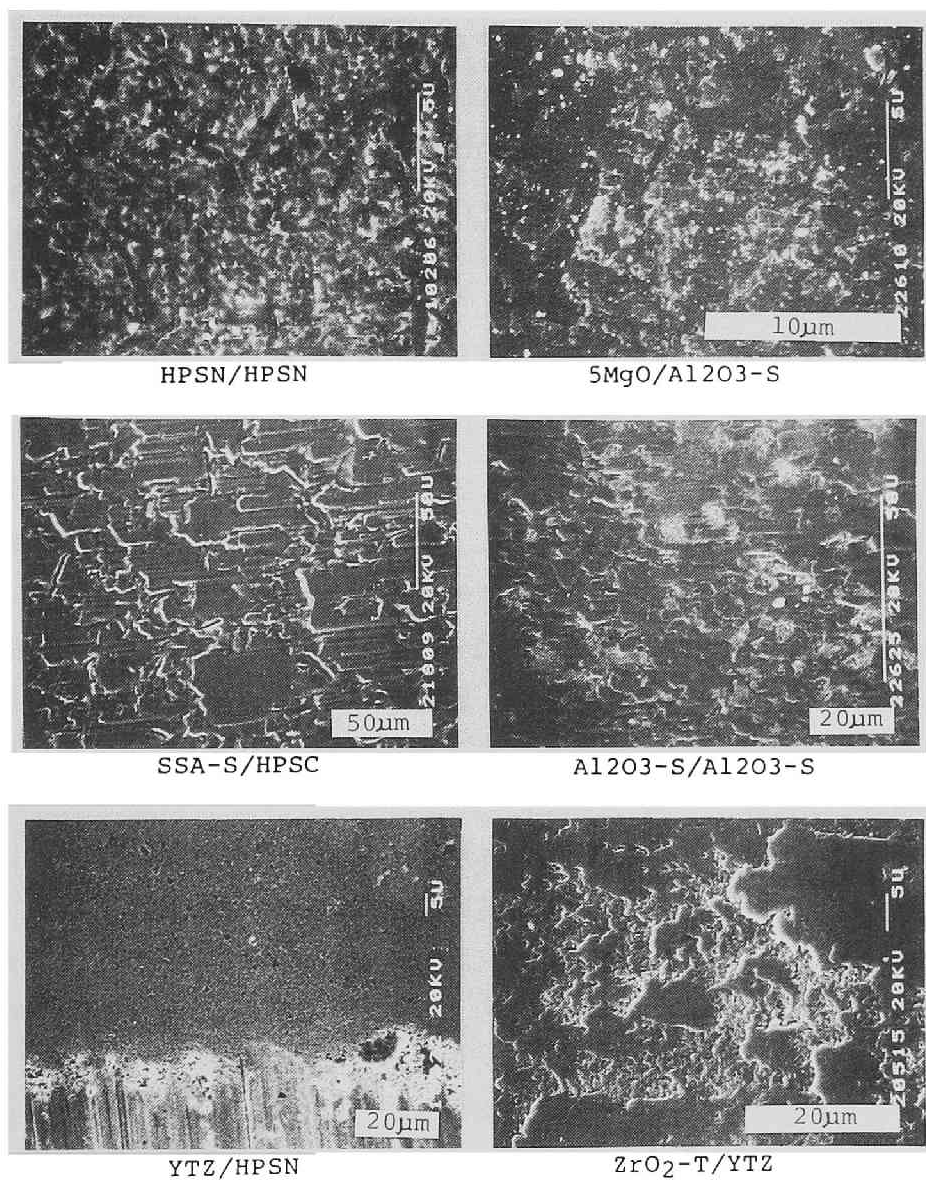


図 6 . 10 各ピン試料摺動面の様子

られ、 Si_3N_4 ピンのかなり高い比摩耗量が説明されると思われる。 Al_2O_3 ピンの摺動面には多くのクラックや凹凸が認められ、アブレーシブな摩耗に特有な条痕が観察される場合もあった。しかしながら、 Al_2O_3 は Si_3N_4 に比べると結晶粒子が大きいので、それだけ粒子そのものの脱落が少なく、従って Si_3N_4 より比摩耗量も低くなっているのではないかと考えられる。 ZrO_2 ピンでは摩擦係数や比摩耗量と同様に摺動面の様子も相手ディスクによってかなり変化した。比摩耗量が最も低い SiC ディスクに対しては非常に滑らかな摺動面であった。相手ディスクが Si_3N_4 、 Al_2O_3 へと比摩耗量が増加していくとともに、摺動面が破壊され結晶粒子がいくらか取り去られていったと思われる様子も認められるようになってくる。比摩耗量が最大となる ZrO_2 ディスクに対しては摺動面の状態が大きく変わり、多数のクラックや変形の様子が観察され、発熱の影響が示唆される。

4. 結 論

代表的な構造用セラミックスである SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 、および強化 ZrO_2 の各材質について、原料、助剤、製法等の異なるいくつかの試料を選び、その相互間の摩擦・摩耗特性をピンオンディスク法により測定した。その結果、以下の結論を得た。

(1) 一定の相手ディスク材質に対する摺動に限定すれば、摩擦係数、比摩耗量は試料のビッカース硬度に対しては負の相関を、破壊靱性に対しては正の相関を示すようであり、また摩擦係数と比摩耗量の間には正の相関が認められた。

(2) いずれの相手ディスクに対しても SiC ピンの摩擦係数、比摩耗量が最も低く、次いでいくらかばらつきがあるものの Al_2O_3 ピンが優れている。 Si_3N_4 ピンは摩擦係数、比摩耗量とも比較的高く、摺動部材としての応用には摺動特性の改善の努力が必要であろう。

(3) 強化 ZrO_2 ピンの摩擦係数、比摩耗量は相手ディスク材質によって大きく変動するが、相手ディスクの熱伝導率などに影響されていると思われる。

(4) ディスク材質としては、 SiC 、 Si_3N_4 、 Al_2O_3 そして ZrO_2 の順に相手ピンの摩耗が増大し、硬度、熱伝導率の順に一致している。

第2節 アブレーション摩耗

1. 緒 言

硬質粒子の切削的作用による摩耗はアブレーションと呼ばれる。セラミックスは硬くて化学的に安定であるので、粉体微粒子などの存在する流体や気体中で有用な材料のひとつであり、アブレーション摩耗に関する実験的あるいは理論的な研究が各所で進められている^{14)~16)}。

本節では各種セラミックスのアブレーション摩耗特性を硬度および破壊靱性との関係から検討することとした。アブレーション摩耗も当然粉体の種類や試験条件によって変化する。粉体の硬さの影響は大きいと思われるが、それを最も硬い物質であるダイヤモンドで代表させ、ダイヤモンド砥石による研削試験で測定した。セラミックス材質としては、前節の窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ、ジルコニアに、サイアロン、ニュームライトを加えた6種を使用した。サイアロンは窒化ケイ素に近い構造を持つ非酸化物、ニュームライトはアルミナよりも優れた高温特性を持つ新しい酸化物セラミックスとして期待されている^{17)・18)}。これらの摺動摩耗特性についても比較的知られていないので、ピンオンディスク法による摩耗試験も同時に実施し、両者の相違についても検討した。

2. 実 験

実験には炭化ケイ素 (SiC)、2種の窒化ケイ素 (Si_3N_4)、サイアロン (Sialon)、2種のアルミナ (Al_2O_3)、ムライト (Mullite)、および2種の強化ジルコニア (ZrO_2) の焼結体を使用した。 SiC はホットプレス、 Si_3N_4 は常圧焼成とホットプレス、ほかはいずれも常圧焼成品である。

これらのセラミックスのかさ密度、ビッカース硬度 H_v 、およびCSF法により測定された破壊靱性 K_{IC} を表6.1に、また硬度と破壊靱性との関係を図6.11に示した。硬度については、 SiC が非常に高く、以下はSialon、 Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 ZrO_2 、Mulliteの順である。破壊靱性については、 ZrO_2 が最も高く、 Si_3N_4 、Sialon、 Al_2O_3 と続き、Mulliteや SiC が最も低い。

表6.1 使用した各セラミックスの諸特性

焼結体	かさ密度 (g/cm^3)	硬 度 (kgf/mm^2)	破壊靱性 ($\text{MN/m}^{3/2}$)
SiC	3.16	3140	1.59
Si ₃ N ₄	3.10 3.32	1200 1370	— 5.11
Sialon	3.24	1730	3.95
Al ₂ O ₃	3.88 3.93	1330 1410	— 2.81
Mullite	3.13	1220	1.51
ZrO ₂	6.03 6.06	1310 1230	— 6.58

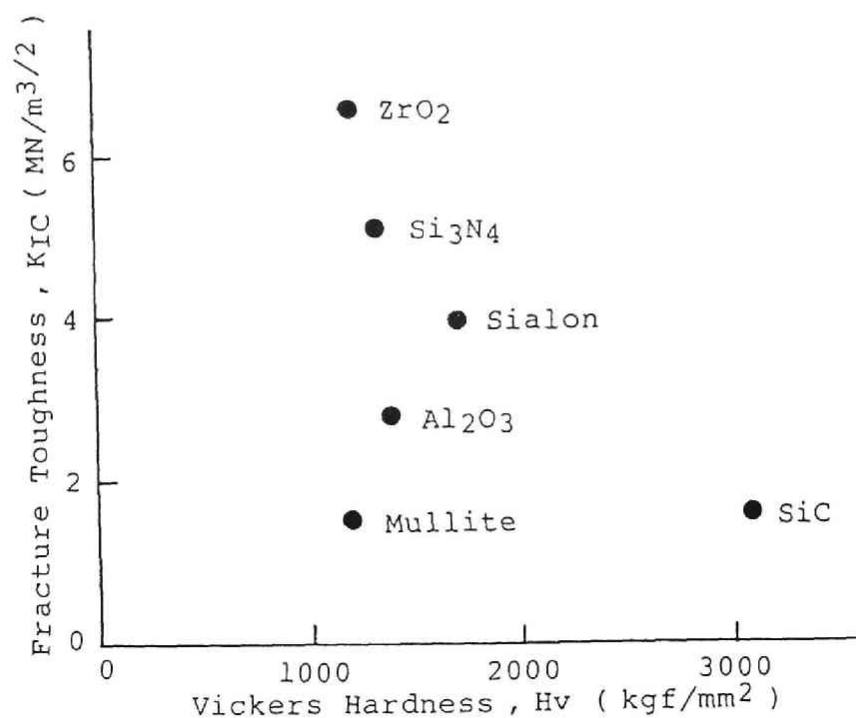


図6.11 各セラミックスのビッカース硬度と破壊靱性との関係

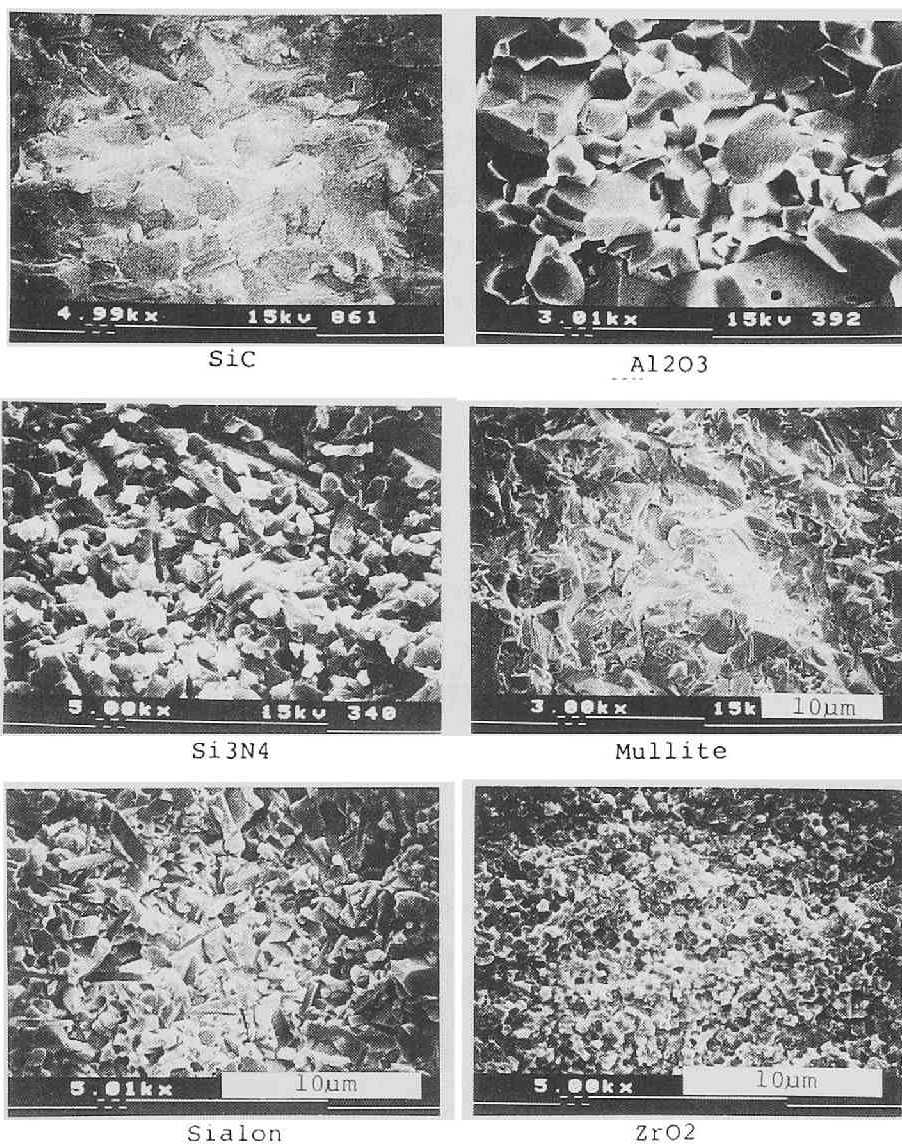


図6.12 各試料破断面のSEM写真

各試料の破断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察した結果が図6.12である。 Al_2O_3 はほかに比べて粒径がかなり大きく、また ZrO_2 は非常に小さいのが特徴である。破壊の様式は、SiCとMulliteが主に粒内破壊、ほかは粒界破壊のようである。

アブレーション摩耗はJIS形状試験片の研削試験で測定した。SD140番のダイヤモンド砥石を使用し、荷重130gf、摺動速度1.26m/s、水潤滑とした。30分の予備摺動の後、2時間の試験摺動を行ない、その前後の摩耗体積の増加から比摩耗量 W_s を求めた。摺動摩耗はピンオンディスク法、相手ディスクには炭化ケイ素、荷重1kgf、摺動速度18cm/s（摺動円直径51mm、回転数66rpm）で測定した。

3. 結果と考察

3.1 アブレーション摩耗特性

各セラミックスのダイヤモンド砥粒によるアブレーション摩耗の測定結果が図6.13である。 Al_2O_3 が非常に高い比摩耗量を示し、SiCはその数分の1の比摩耗量でずっとアブレーション摩耗は少なくなる。 ZrO_2 はさらに若干低くなり、以下、Mullite、 Si_3N_4 、Sialonの順であるが、その差はあまり顕著ではない。

摩耗痕のSEM観察の結果を図6.14に示した。比摩耗量が最大の Al_2O_3 では摩耗面全面にわたって粒界破壊しているような様子である。 Al_2O_3 はかなり大きく等方的な結晶粒子の集合であって、破断面が粒界破壊を示しているように粒界の結合は弱い。従って、ダイヤモンド砥粒によって粒子あるいは粒子の集合が容易に剥離していくのが、高い摩耗の原因と思われる。摩耗がずっと少ないSiC以下のセラミックスではダイヤモンド砥粒のスクラッチによる線条痕が走っていて、より拡大して観察すると若干の塑性変形やクラックが認められ、また粒界および粒内破壊により摩耗粉が脱落したと見られるピットが生じていることが分かる。そのピットは Si_3N_4 やSialonに比べて、SiCや ZrO_2 にやや多く、かつ深いようであり、比摩耗量に対応している。 Si_3N_4 やSialonの組織は長い針状の粒子が絡みあったものであり、等方的な粒子よ

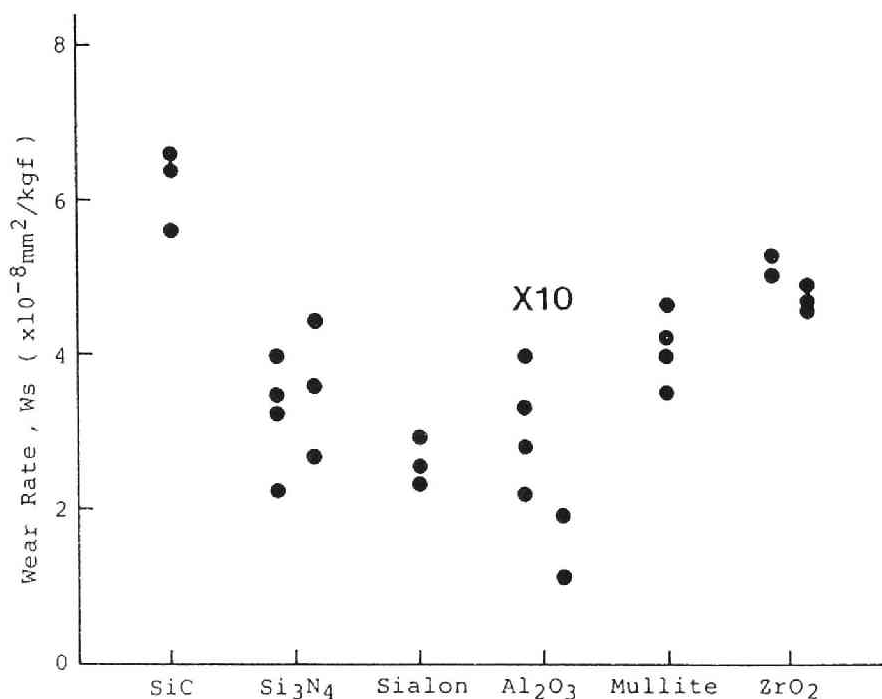


図6.13 各セラミックスのアブレーション摩耗特性

りも摩耗粉として脱落しにくいのも、アブレーション摩耗が低い原因のひとつと考えられる。

3.2 硬度、破壊靱性との関係

各セラミックス試料のアブレーション摩耗について、平均の比摩耗量 W_s と硬度 H_v との関係を図6.15に、また破壊靱性 K_{IC} との関係を図6.16に示した。破壊靱性との関係ははっきりしないが、比摩耗量が非常に高い Al_2O_3 および SiC を除外すれば、硬度と比摩耗量は逆比例している。これはダイヤモンド砥粒の切り込み量が試料の硬さに逆比例するというアブレーション摩耗の単純な理論で説明できる¹⁹⁾。この関係から大きく上方にずれている Al_2O_3 は、SEM観察からも分かるように全面的な粒界破壊により急速に摩耗するという、摩耗機構の差から説明される。 SiC については、他のセラミックスに比べて倍以上の硬度を有していることから、ダイヤモンド砥粒との接触点の圧力が非

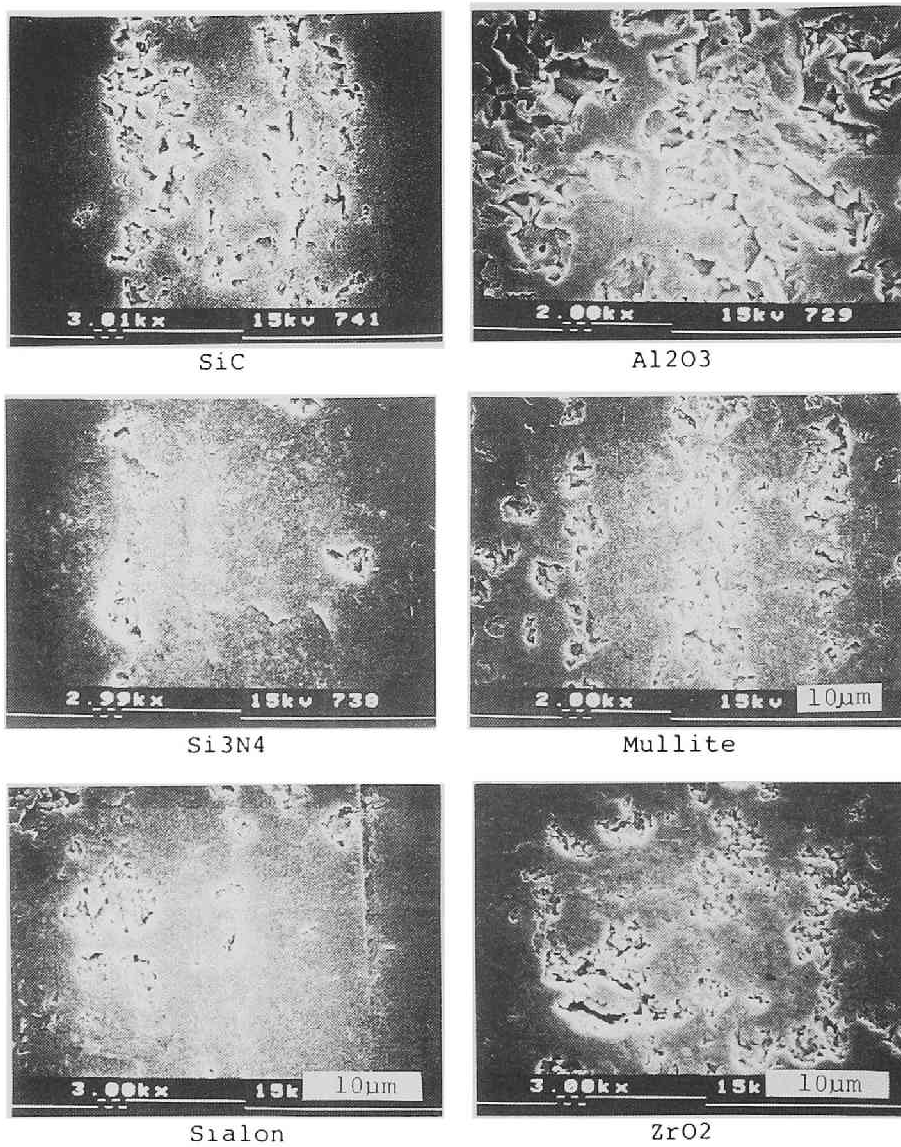


図 6 . 14 各試料のアブレーション摩耗痕の様子

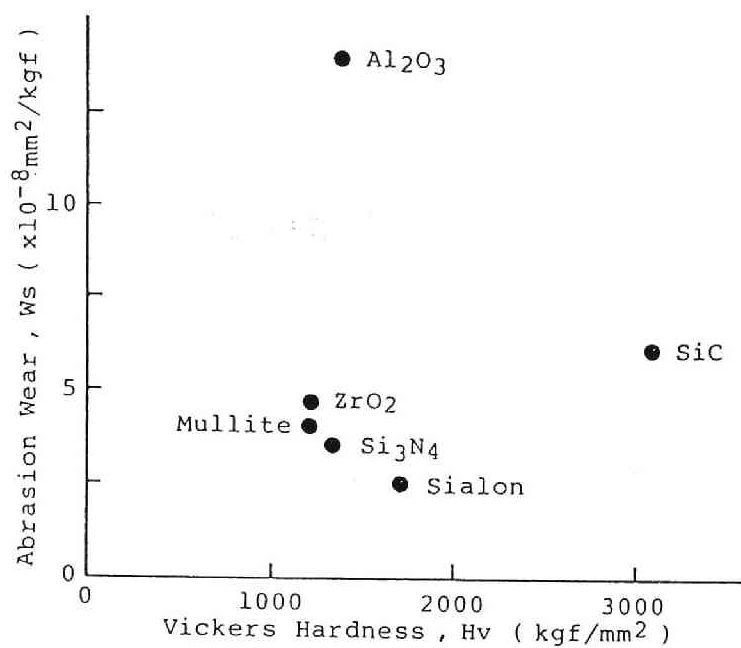


図6.15 硬度Hvとアブレーション摩耗の比摩耗量Wsとの関係

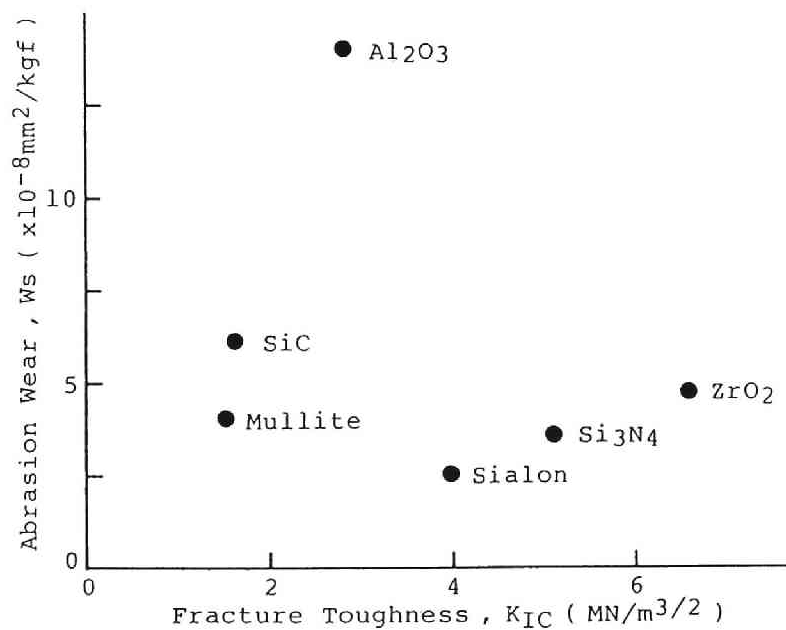


図6.16 破壊靱性K_{IC}と比摩耗量Wsとの関係

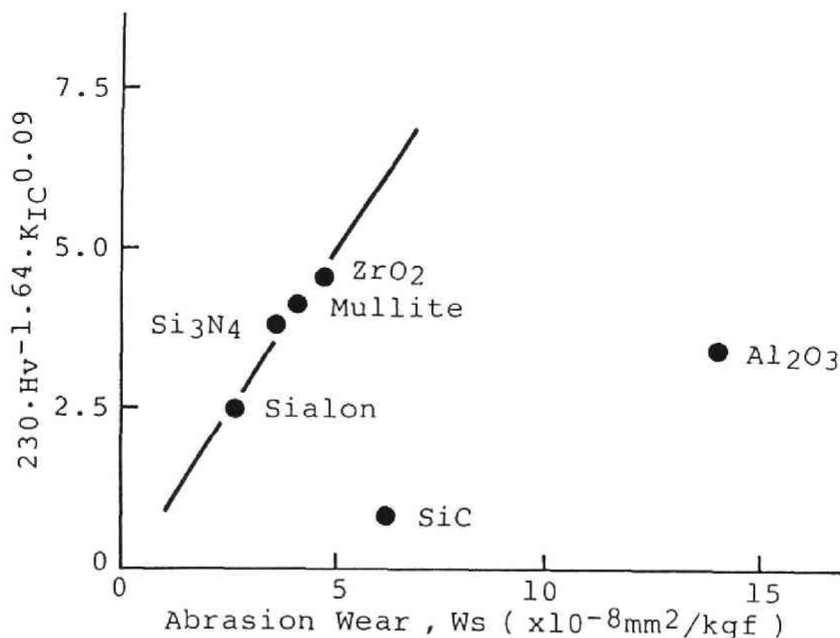


図6.17 硬度Hv、破壊靱性K_{IC}の関数
としてのアブレーション摩耗

常に高くなり、しかも破壊靱性が低いので、局所的な脆性破壊が極めて発生しやすい状態と考えられる。このように高い硬度と低い破壊靱性の組合せからSiCの幾分高い比摩耗量が説明されると思われる。

そこで、SiCとAl₂O₃を除いて、硬度、破壊靱性と比摩耗量との関係を最小2乗法により求めてみた。その結果が図6.17であるが、かなり良好な相関性が得られている。硬度Hvの1.64乗に反比例し、また破壊靱性K_{IC}への依存性は0.09乗と低いことが分かる。

3.3 摺動摩耗特性

各セラミックスの炭化ケイ素ディスクに対する摺動摩耗の測定結果を図6.18に示した。SiCの摩耗が非常に低く $Ws = 10^{-9} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 以下であり、次いでZrO₂が低い。Al₂O₃、Mulliteが $Ws = 10^{-8} \text{mm}^2/\text{kgf}$ 程度の比摩耗量を示し、最も高いのがSi₃N₄、Sialonである。図6.19にアブレーション摩耗と摺動

摩耗の比摩耗量を比較したが、非常にアブレーション摩耗の激しい Al_2O_3 以外は、ほぼ逆比例しているようにも見える。ちなみに、同一の原料から条件をかえて焼結された Al_2O_3 や ZrO_2 については、両者が比例する傾向にあることはすでに第2章第1節で述べたとおりであり、本結果とは一致しない。同一材質であればアブレーションと摺動摩耗を支配する因子はある程度共通であるので両者に比例関係が生ずるが、その比例定数はその材質の化学的特性や粒子形状などに複雑に依存していると考えられる。それゆえ、前述の逆比例関係も単なる偶然であって、詳しくはその比例定数を個々に検討して要因を解析していく必要があると思われる。

硬度、破壊靱性との関係を検討したが、例えば図6.20に示すように、それらのみの関数として比摩耗量を表現するのは少し無理なようである。硬さに大きく支配されるアブレーション摩耗に比べて、摺動摩耗はセラミックスの組織や表面状態など、多くの因子が複雑に関係していると思われる。

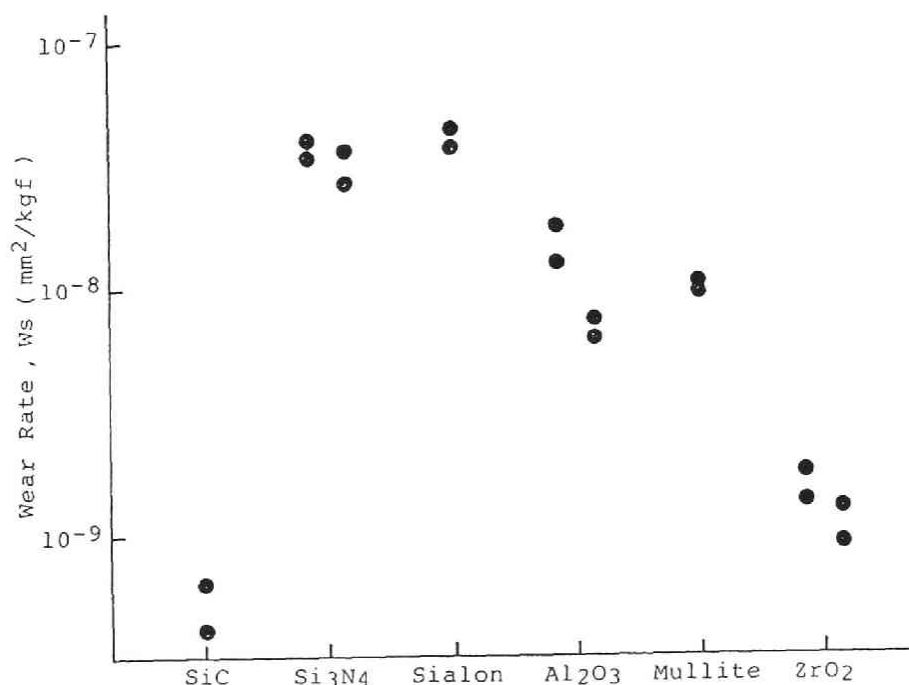


図6.18 ピンオンディスク法による摺動摩耗特性

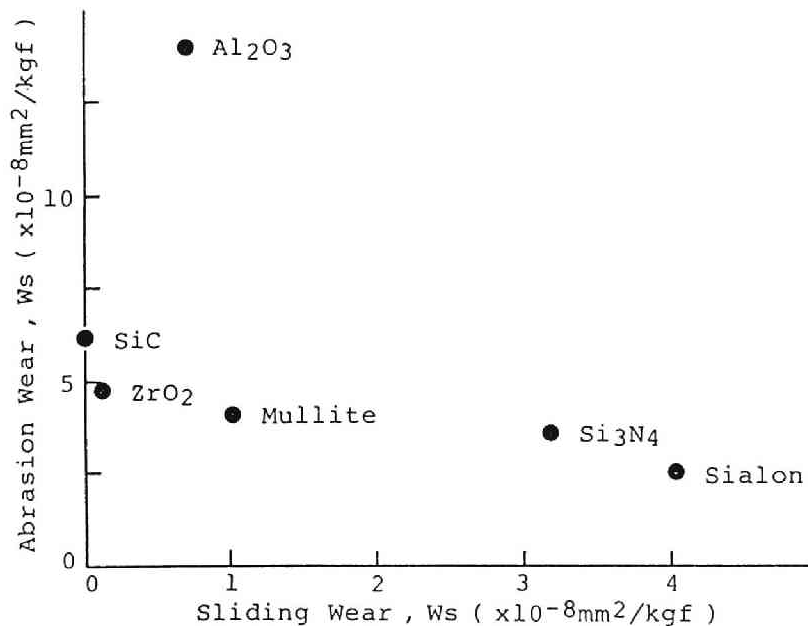


図 6. 19 摺動摩耗とアブレーション摩耗との関係

4. 結 論

各種セラミックスのダイヤモンド砥粒によるアブレーション摩耗試験を実施し、硬度、破壊靱性との関係の検討、摺動摩耗との比較などを行なった。その結果、以下の結論を得た。

(1) アブレーション摩耗はAl₂O₃が最も激しく、以下SiC、ZrO₂、Mulliteと続き、Si₃N₄およびSialonが最も摩耗しない。

(2) その比摩耗量は硬度の1.64乗に反比例し、破壊靱性への依存性は少ない。

(3) 炭化ケイ素ディスクに対する摺動摩耗は、SiCが非常に低く、ZrO₂、Al₂O₃、Mulliteと続き、Si₃N₄およびSialonが最大の摩耗を示す。

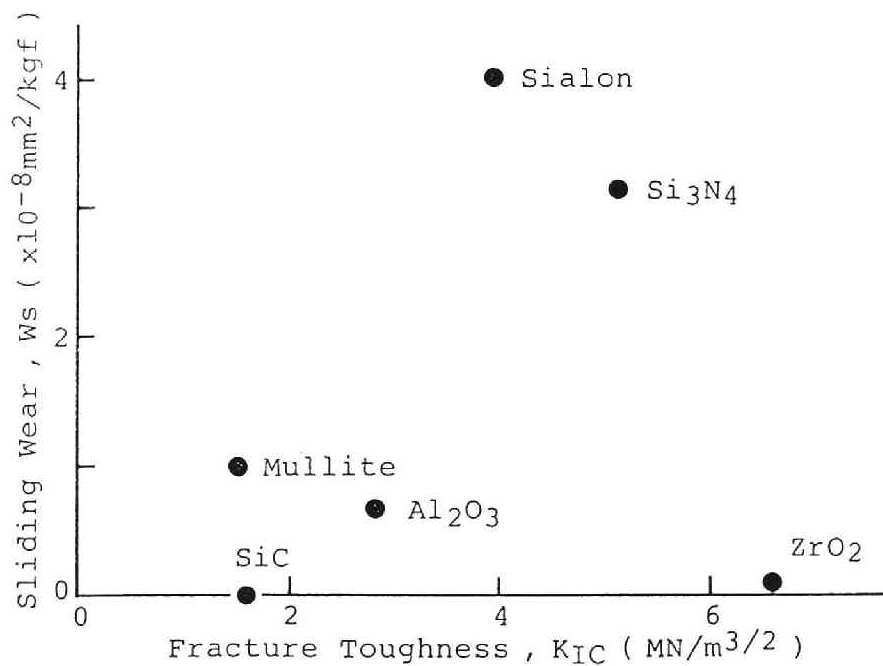
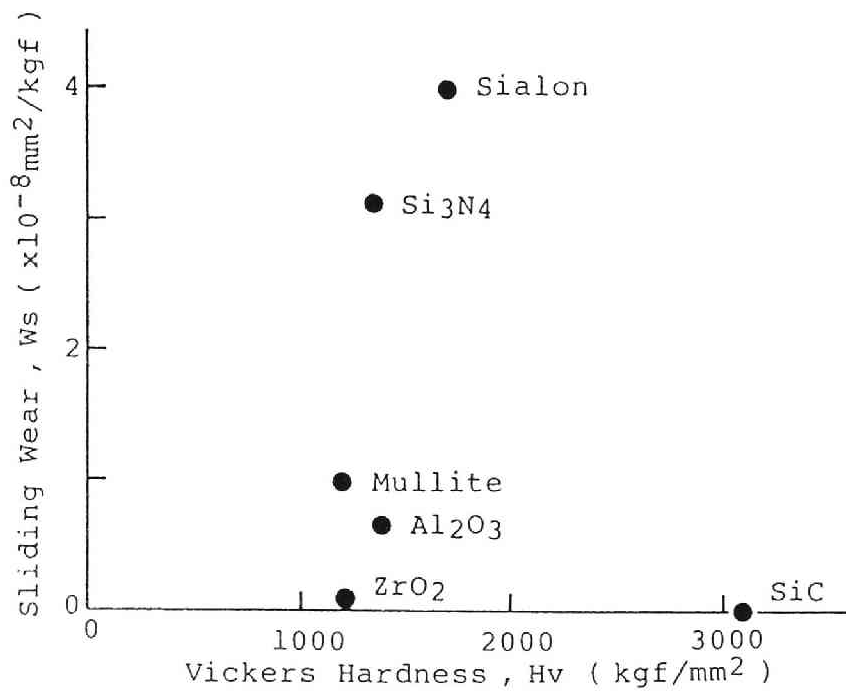


図6.20 硬度 H_v 、破壊靱性 K_{IC} と摺動摩耗の比摩耗量 W_s との関係

第3節 エロージョン摩耗

1. 緒 言

高速の固体微粒子や流体の衝突によって固体表面の一部が脱離するなどの損傷を生ずる現象がエロージョンである。粉体を扱う装置やガスタービンなどではこのエロージョン摩耗が大きな問題であり、セラミックスやその他の材質について多数の研究が行なわれている^{20)~23)}。

エロージョン摩耗についても、重量減少から摩耗量を求める例がほとんどである。しかし、試料の形状や測定精度などの点から、それ以外の方法でも測定できることが望ましく、本節では、マイクロブラスターによる摩耗痕形状から求める方法をまず検討した。窒化ケイ素試料についてブラスト条件による摩耗体積の変化を調べた結果、その方法の有用性が確認され、またセラミックス材料に適正な測定条件を決定した。その後、各種セラミックスについての測定を行ない、前節のアブレーション摩耗と同様、硬度、破壊靱性との関係を詳しく検討した。

2. 実 験

実験には前節と同じ炭化ケイ素 (SiC)、2種の窒化ケイ素 (Si_3N_4)、サイアロン (Sialon)、2種のアルミナ (Al_2O_3)、ムライト (Mullite)、および2種の強化ジルコニア (ZrO_2) の焼結体を使用した。各試料は形状が $30 \times 30 \text{ mm}$ 以上、厚さが 10 mm 程度の平板であり、測定面は200番のダイヤモンド砥石で平面研削仕上げとした。

マイクロブラスターにより試料に炭化ケイ素砥粒を衝突させるエロージョン試験法については、第1章第3節で詳しく説明している。まず、窒化ケイ素について、いくつかの測定条件によるエロージョン摩耗体積の変化を調べた。砥粒噴射時間は20秒から3分まで、ノズル-試料間距離は 15 mm から 60 mm まで、またアルゴンの噴射ガス圧は2気圧から9気圧の範囲で変化させ、適正な測定条件を決定した。そして、その測定条件で各セラミックスのエロージョン試験を実施した。

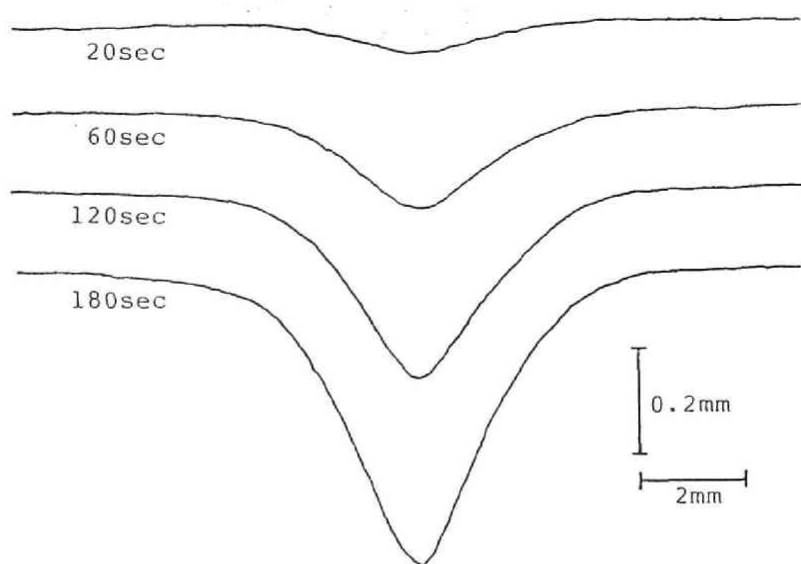


図 6. 21 エロージョン摩耗痕形状の噴射時間による変化

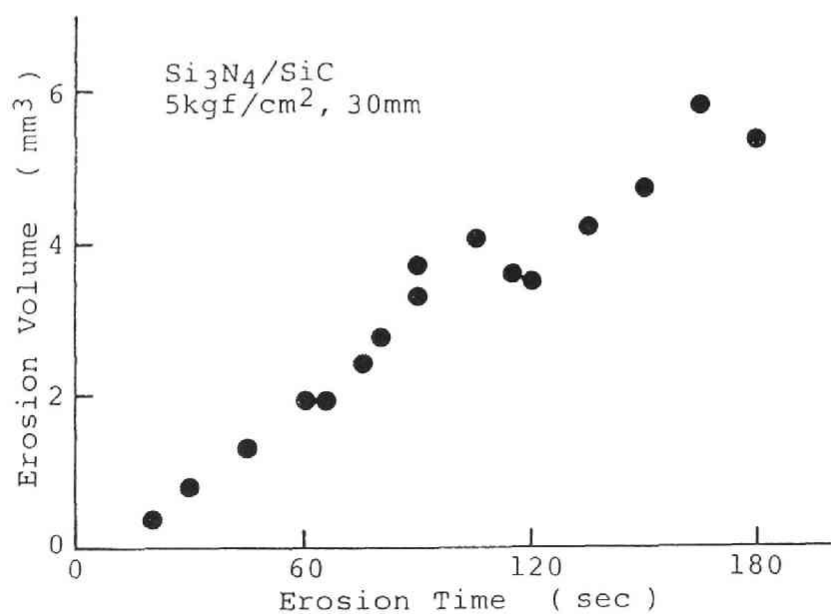


図 6. 22 噴射時間と摩耗体積との関係

3. 結果と考察

3.1 測定条件の効果

窒化ケイ素セラミックス (Si_3N_4) について、砥粒噴射時間、ノズル-試料間距離、および噴射ガス圧の効果調べた。

まず、距離30mm、ガス圧5気圧として、噴射時間を20秒から3分まで変化させた。エロージョン摩耗痕の形状が図6. 21であり、それらから正規分布近似で求めた摩耗体積の変化を図6. 22に示した。ほんの少しインダクションピリオドがあり、それ以降は若干のばらつきはあるが時間に比例して摩耗量が増加している。エロージョン摩耗は砥粒の衝突によりクラックが発生し、それらがつながって摩耗粉を生ずると考えられる。その最初のクラック発生に必要な衝突時間がインダクションピリオドに対応し、それ以後は定常的な摩耗となると推定できる。また、分散 σ は1.3mm程度であって噴射時間による変化はなく、

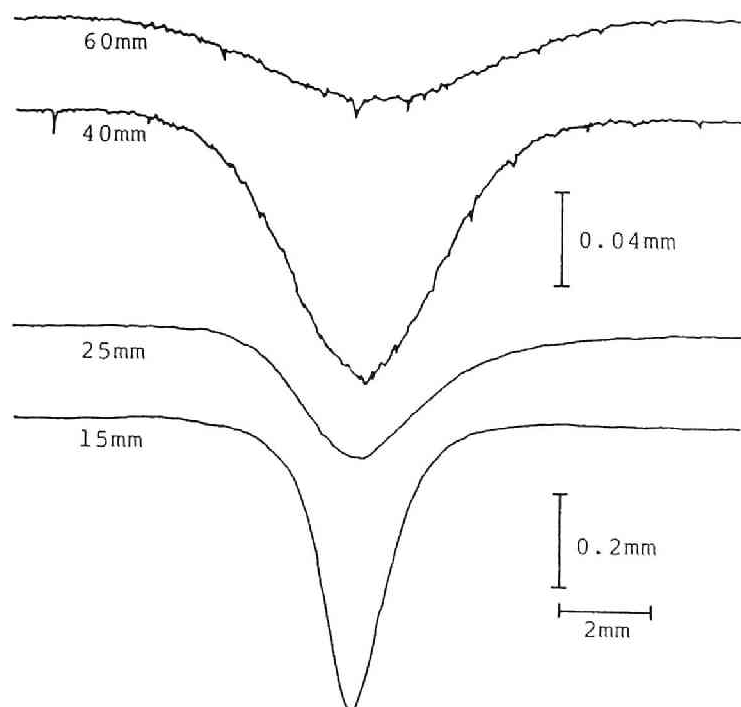


図6. 23 摩耗痕形状のノズル-試料間距離による変化

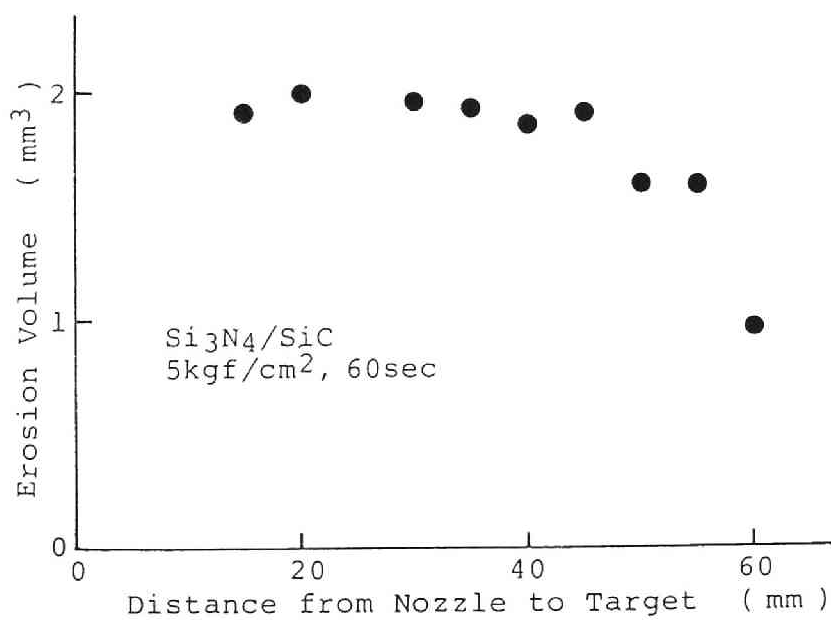
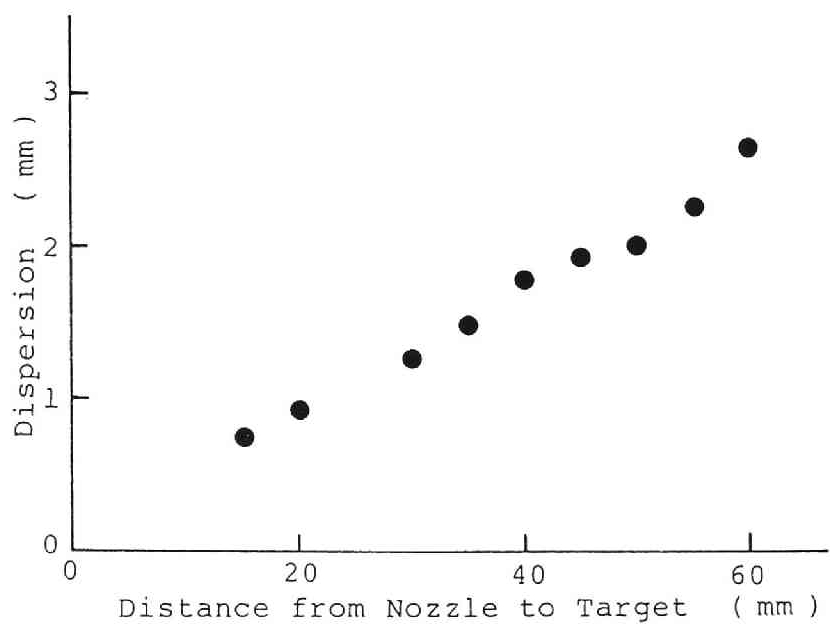


図6.24 ノズル-試料間距離と摩耗痕の分散、
摩耗体積との関係

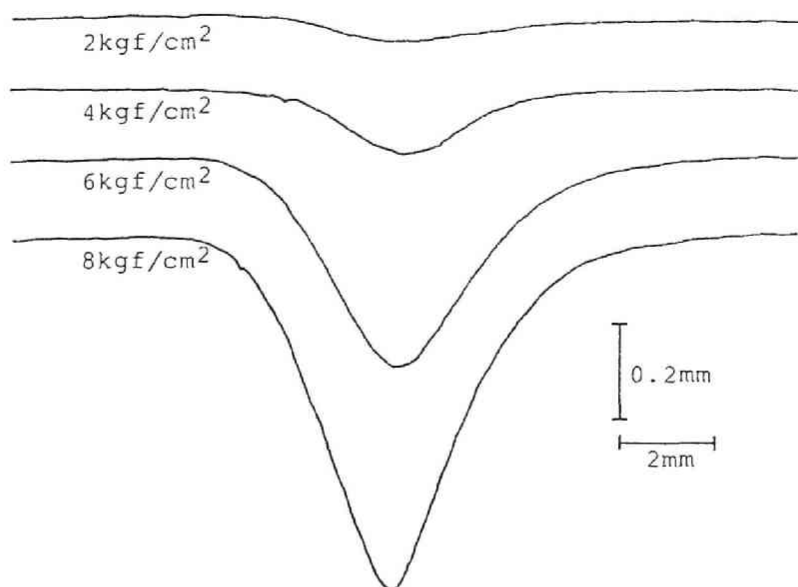


図 6 . 25 摩耗痕形状の噴射ガス圧による変化

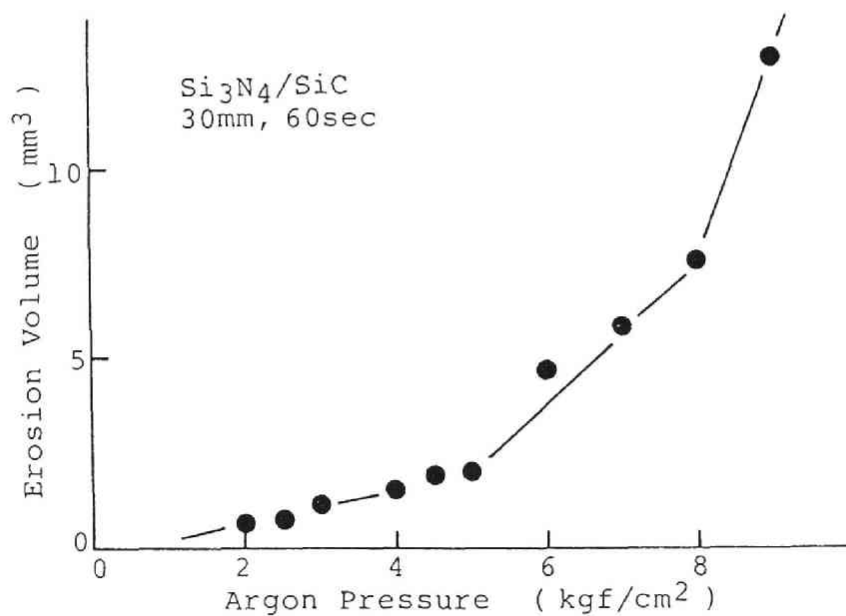


図 6 . 26 噴射ガス圧と摩耗体積との関係

これも摩耗が一定速度で進行していることを示している。そこで、表面粗さ計の感度なども考慮し、図6.22から噴射時間は1分間で十分であると判断した。

次に、ガス圧5気圧、噴射時間1分として、ノズル-試料間距離を15mmから60mmまで変化させた。その摩耗痕形状の一部を図6.23に示し、またそれらから求めた摩耗体積および分散の変化が図6.24である。摩耗体積は距離40mmまではほぼ一定、それ以上では距離とともに減少していく。ガス流によりノズルで加速された砥粒は飛翔距離とともに運動エネルギーを失なっていく。それがエロージョン摩耗の減少につながるが、その効果が距離40mm程度から顕著に表われると考えられる。従ってノズル-試料間距離を30mm程度に設定すれば問題はないと思われる。分散については、距離に比例して増加していて、ノズルから砥粒が一定の角度範囲に広がっていることを示している。

最後に、距離30mm、噴射時間1分として、ガス圧を2気圧から9気圧まで変化させた。その摩耗痕形状を図6.25に、それらから計算された摩耗体積の変

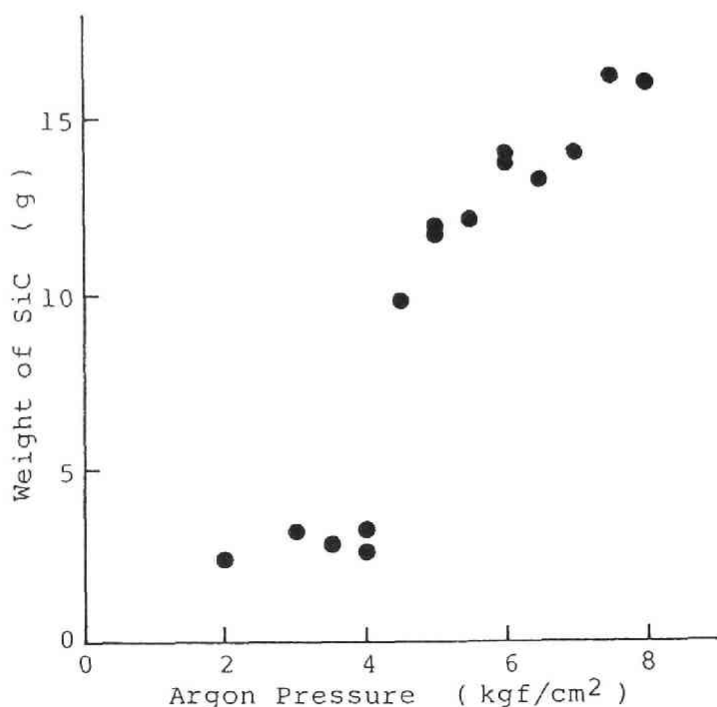


図6.27 ガス圧による噴射砥粒量の変化

化を図6. 26にそれぞれ示した。摩耗体積はガス圧とともに徐々に上昇し、5気圧以上ではかなり急速に上昇していく。ノズルの摩耗なども考慮すれば、急速に変化する手前の5気圧程度が適当と考えられる。

噴射砥粒量を知るために、ガス圧を変化させて1分間水中に噴射し、回収した砥粒の重量を測定した。その結果が図6. 27である。ガス圧4気圧前後に不連続があるが、ほぼガス圧に比例して増加している。 Si_3N_4 の摩耗体積はこの砥粒量の増加に、ガス圧による砥粒のエネルギー増加の効果が重なったような挙動をしていると考えられる。

3.2 エロージョン摩耗特性

前項の結果から、ノズル-試料間距離を30mm、ガス圧を5気圧、噴射時間を1分間として、表6. 1に示した各セラミックスのエロージョン摩耗試験を行った。各試料について3～4回測定したが、その摩耗体積を図6. 28に示した。ムライト(Mullite)の摩耗が非常に高く、次がアルミナ(Al_2O_3)、ジルコニア(ZrO_2)と続いていて、酸化物セラミックスのほうが摩耗しやすいようである。非酸化物の Si_3N_4 やサイアロン(Sialon)は ZrO_2 と同程度か若干低く、これらのセラミックスのなかでは炭化ケイ素(SiC)が最もエロージョン摩耗が少ないようである。

エロージョン摩耗には噴射砥粒と試料の硬度比が大きな影響を与え、その比が1以下になると摩耗が非常に少なくなることが知られている^{24)・25)}。砥粒の硬度が試料の硬度よりも低ければ、砥粒が試料表面にほとんど侵入できなくなるのが原因である。もちろん、それでも試料の破壊靱性が低ければ、砥粒の衝突により若干のクラックが発生し、エロージョン摩耗はある程度進行する。今回の炭化ケイ素砥粒の硬度は測定できていないが、 SiC 試料に近いことは当然であり、他のセラミックスの硬度よりは非常に高いと思われる。これが他のセラミックスに比べて SiC のエロージョン摩耗が少なかった第1の原因である。前節のアブレーション摩耗では、相手材が SiC よりも更に硬いダイヤモンド砥粒であるという点が異なっていて、 SiC の摩耗が比較的高かったのであろうと思われる。

各セラミックスのエロージョン摩耗痕の様子を走査型電子顕微鏡(SEM)

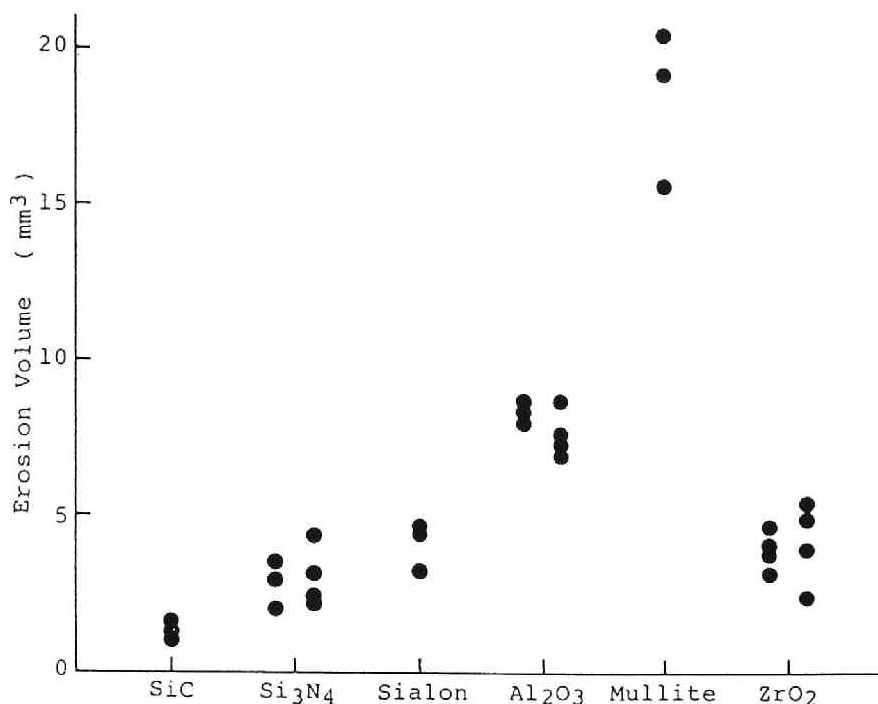
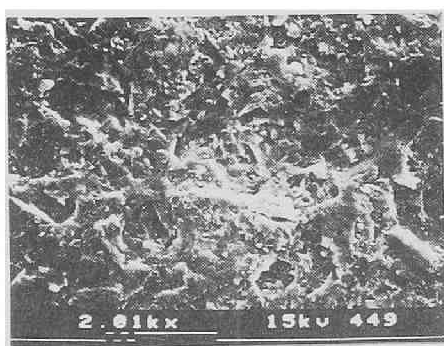
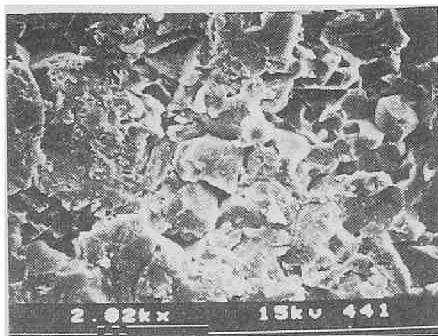


図 6 . 28 各セラミックスのエロージョン摩耗特性

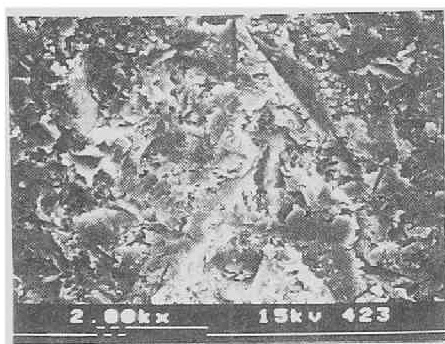
で観察した結果が図 6 . 29である。Mulliteでは多数のクラックが認められ、砥粒の衝突によってメジアン、ラテラルなどのクラックが発生、成長し、摩耗が進行していく様子を表わしている。Mulliteの破壊靱性は最も低いので、クラックが成長しやすく、従って大きな摩耗を示していると思われる。Al₂O₃ではかなりの部分が粒界破壊を示していて、それが摩耗の比較的高い原因であると思われる。Al₂O₃では粒界に沿ってクラックが進展することが多いので、その粒子または粒子の集団が摩耗粉として容易に脱落していくと考えられる。Mullite、Al₂O₃以外のセラミックスの摩耗痕はよく似ていて、砥粒の衝突による変形、破壊、クラック発生などが混在して、凹凸の激しい複雑な形状を呈している。摩耗機構としては、前記のクラック成長、粒子脱落に砥粒の切削効果なども加わった複合的なものと考えられる。



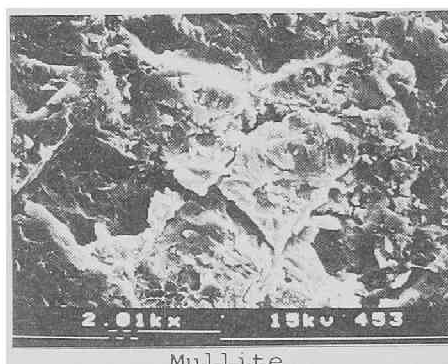
SiC



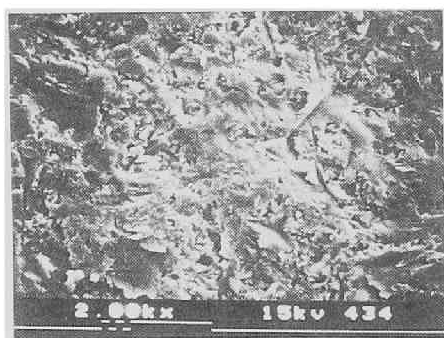
Al₂O₃



Si₃N₄



Mullite



SiAlon



ZrO₂

図6.29 各セラミックスのエロージョン摩耗痕の様子

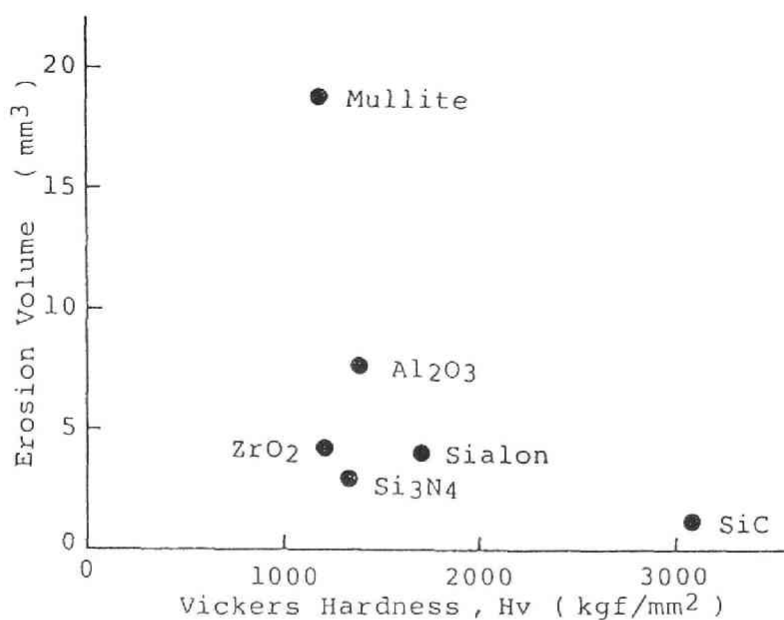


図 6 . 30 硬度 Hv とエロージョン摩耗体積との関係

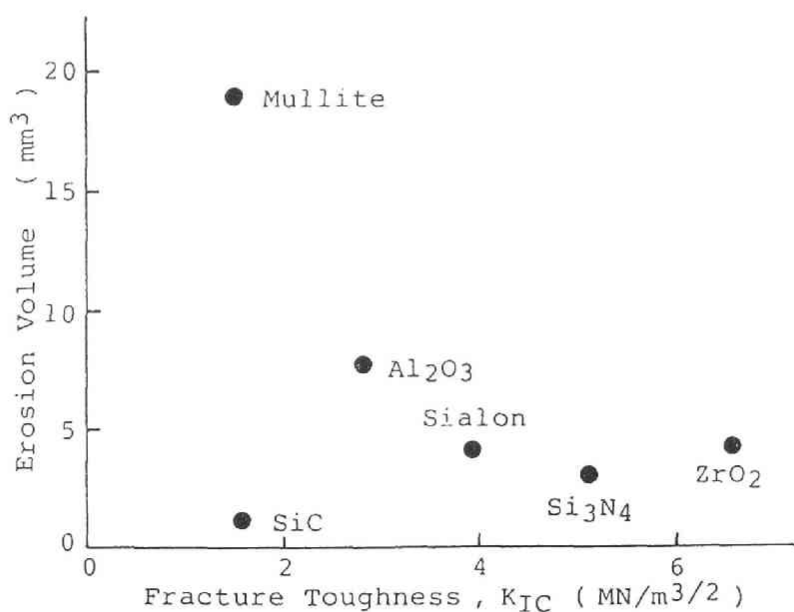


図 6 . 31 破壊靱性 K_{IC} とエロージョン摩耗体積との関係

3.3 硬度、破壊靱性との関係

各セラミックスについて、図6.28のエロージョン摩耗体積の平均値をとり、表6.1に示したビッカース硬度 H_v および破壊靱性 K_{IC} との関係を調べた。硬度との関係を図6.30に、また破壊靱性との関係を図6.31に示した。硬度、破壊靱性が大きいほど、エロージョン摩耗は少なくなる傾向が認められるが、いくらかその関係からはずれているものもある。そこで、摩耗体積を硬度、破壊靱性のべき関数として最小2乗法により求めてみた。その結果が図6.32であり、摩耗体積 W は硬度 H_v の2.8乗、破壊靱性 K_{IC} の1.0乗に反比例していることが分かる。前節で述べたように、ダイヤモンド砥石によるアブレーション摩耗では Al_2O_3 や SiC は関係式に乗らず、また、ピンオンディスク法による摺動摩耗では単純な関係式を得ることができなかった。それらに比較すれば SiC 砥粒によるエロージョン摩耗は、硬度と破壊靱性という二つの特性

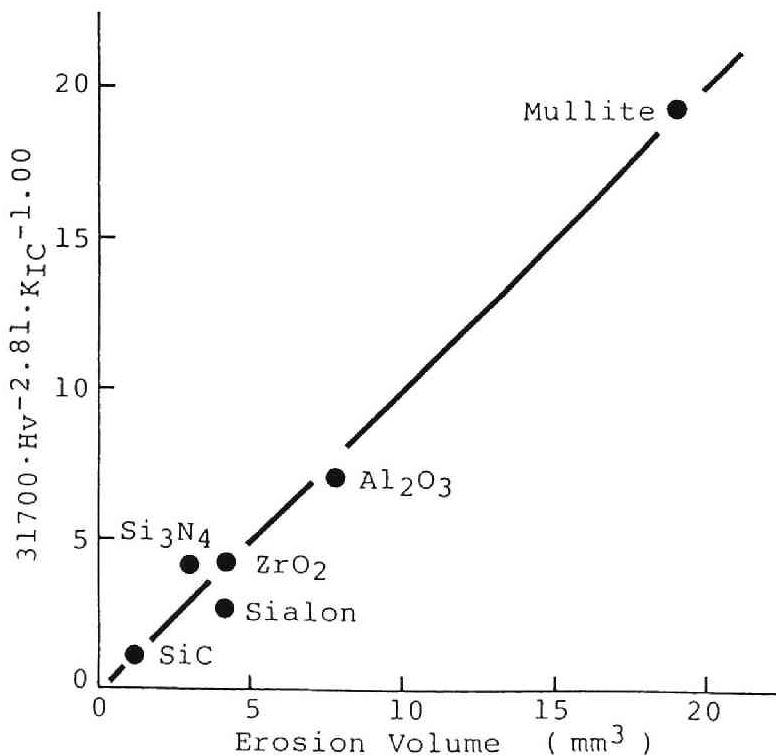


図6.32 硬度 H_v 、破壊靱性 K_{IC} の関数としてのエロージョン摩耗

値によってかなりの部分までを説明できると言える。試料硬度は衝突した砥粒が表面に押し込まれることに関係し、硬度が低いほど深く広く侵入し、従って摩耗も大きくなる。一方、破壊靱性は侵入した砥粒周辺でのクラックの発生、進展に関係する。破壊靱性が低いほど、クラックが大きく進行し、それらがつなまって多数の摩耗粉を生ずるので、摩耗も大きくなると考えられる。

4. 結 論

マイクロブラスターを使用したエロージョン摩耗の測定法を検討し、実際に各種セラミックスのエロージョン摩耗の測定を行なった。その結果を要約すると以下ようになる。

- (1) 摩耗痕の形状は正規分布曲線で近似でき、その高さと分散から摩耗体積を求めることができる。
- (2) 窒化ケイ素について、摩耗体積は砥粒噴射時間に比例し、ノズル－試料間距離には40mm程度までほぼ無関係、またガス圧とともに増加した。
- (3) ノズル－試料間距離を30mm、ガス圧を5気圧、噴射時間を1分間程度とすれば、各種セラミックスのエロージョン摩耗特性を比較できると思われる。
- (4) ムライトが最大のエロージョン摩耗を示し、次がアルミナであり、以下、ジルコニア、サイアロン、窒化ケイ素が続き、最も摩耗しないのが炭化ケイ素である。
- (5) エロージョン摩耗は硬度の2.8乗、破壊靱性の1.0乗に反比例して増加する。硬度は砥粒の押し込み、侵入に、破壊靱性はクラックの発生、進展に関係するが、エロージョン摩耗のかかなりの部分がこの二つの特性値によって説明できると言える。

第4節 軸受鋼に対する摺動

1. 緒言

本研究では一部を除いて、セラミックス同士の摺動摩擦を扱ってきた。しかしながら、機械構造物材料としてはまだ金属が主体であり、その一部をセラミックスで置き換えることによりセラミックスの実用化が進んでいくとみられている^{26)・27)}。本節ではそのような見地から、構造物セラミックスと金属材料との摺動摩擦を測定した結果を述べる。

高速、高荷重までの測定が可能であることから、試験法としてはボールオンディスク法を選んだ^{28)・29)}。代表的な摺動材用金属材料に軸受鋼S U J 2があり、ほとんどのボールベアリングには、S U J 2製の鋼球が使われている。本研究でも、容易に入手可能なS U J 2鋼球を使用し、相手ディスクとしてセラミックス材料を用いた。まず、ボールオンディスク法の適用性を検討する目的もあって、比較的低速度での試験を行ない、セラミックス材質による摩擦特性の違いを調べた。次いで、高速までの摺動速度依存性を測定した。

2. 実験

セラミックスとしては前節と同じ6種の材質を、また鋼球は高炭素クロム軸受鋼(S U J 2)製玉軸受用鋼球(天辻鋼球製作所)を使用した。鋼球の直径は9.5mm(3/8inch)で、その密度は 7.78g/cm^3 、ビッカース硬度は $H_v = 730\text{kgf/mm}^2$ 、またFe以外の化学組成を表6.2に示した^{30)・31)}。

ボールオンディスク法については第1章第2節で説明したが、荷重は10kgf、摺動円直径は25mmである。まず、回転数150rpm、速度にして20cm/sで、各材質について1kmまでの範囲でいくつかの摺動距離の試験を行なった。このとき、摩擦痕直径からの摩擦体積以外に球試料の重量減少も同時に測定した。次に、摺動速度依存性を調べるため、摺動距離は390m(総回転数5000回)に固定し、回転数を40rpmから2000rpm近くまで、速度にして5cm/sから2.6m/sまで変化した。

表6.2 軸受鋼S U J 2の化学分析

Element	Composition, wt%
C	0.95~1.10
Si	0.15~0.35
Mn	< 0.500
P	< 0.025
S	< 0.025
Cr	1.30~1.60

3. 結果と考察

3.1 各セラミックスの摩耗特性

各セラミックスディスクとS U J 2 鋼球を 荷重10kgf、摺動速度20cm/secという条件で、摺動距離1km程度まで変化させた。図6.33は Si_3N_4 ディスク上で摺動させた鋼球の摩耗痕から求めた摩耗体積と、同時に測定した鋼球の重量減少の関係であるが、S U J 2 の密度に相当する直線上にほぼ分布している。他のディスク材質でも同様な関係が得られ、球上の摩耗痕から摩耗量が求められることが確認された。特に天秤の感度限界に近い微少な摩耗量の測定には有効であると思われる。

摩擦係数と鋼球の摩耗体積の摺動距離による変化を Si_3N_4 ディスクについて図6.34に示した。摩擦係数はほとんど変化せず、 $\mu=0.9$ 前後である。また摩耗体積は摺動距離に比例していて、その傾きから比摩耗量 $Ws=6.2\times 10^{-8}\text{mm}^2/\text{kgf}$ と計算される。一方、第1章第1節で示した図1.7は合計で約8km摺動した Si_3N_4 ディスク上の摺動円のプロファイルである。場所により深さや幅に若干の変化があるので、正確なディスク側の摩耗体積はこのくぼみを積分することにより求めた。

以上のような方法で測定した鋼球および各セラミックスディスク試料の比摩

耗量間の関係が図6.35である。この図は各セラミックスの特性をよく表わしていると言える。鋼球を最も摩耗させるのは Al_2O_3 であるが、逆にディスク自体の摩耗は最小である。ディスクが最大の摩耗を示すのは Si_3N_4 やよく似た結晶構造を持つSialonであり、鋼球の摩耗も比較的大きいようである。SiCは鋼球を最も摩耗させず、それに次ぐのが ZrO_2 であり、両者はディスク自体の摩耗もかなり低く、耐摩耗性に優れた材質であると言える。Mulliteの摩耗特性については、 Si_3N_4 と Al_2O_3 の中間的な位置にあり、SiCや ZrO_2 よりもやや劣っているようである。なお、摩擦係数はディスクの摩耗が最大である Si_3N_4 とSialonが $\mu = 0.9$ 程度と大きく、鋼球の摩耗が最大である Al_2O_3 が $\mu = 0.66$ とそれに続き、他は $\mu = 0.55$ 前後と比較的低い値であった。

セラミックス側の摩耗を第1節、第2節のセラミックス同士の摩耗と比較するといくつかの特徴が認められる。 Si_3N_4 やSialonはいずれの相手材に対しても最大の比摩耗量を示している。SiCはセラミックスに対する摩耗は非常

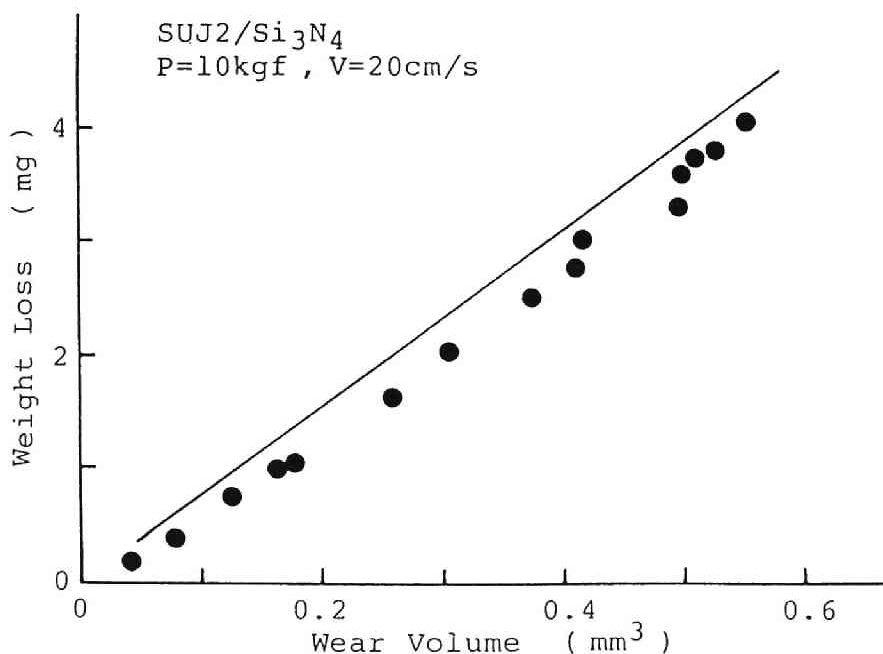


図6.33 鋼球の摩耗体積と重量減少との関係

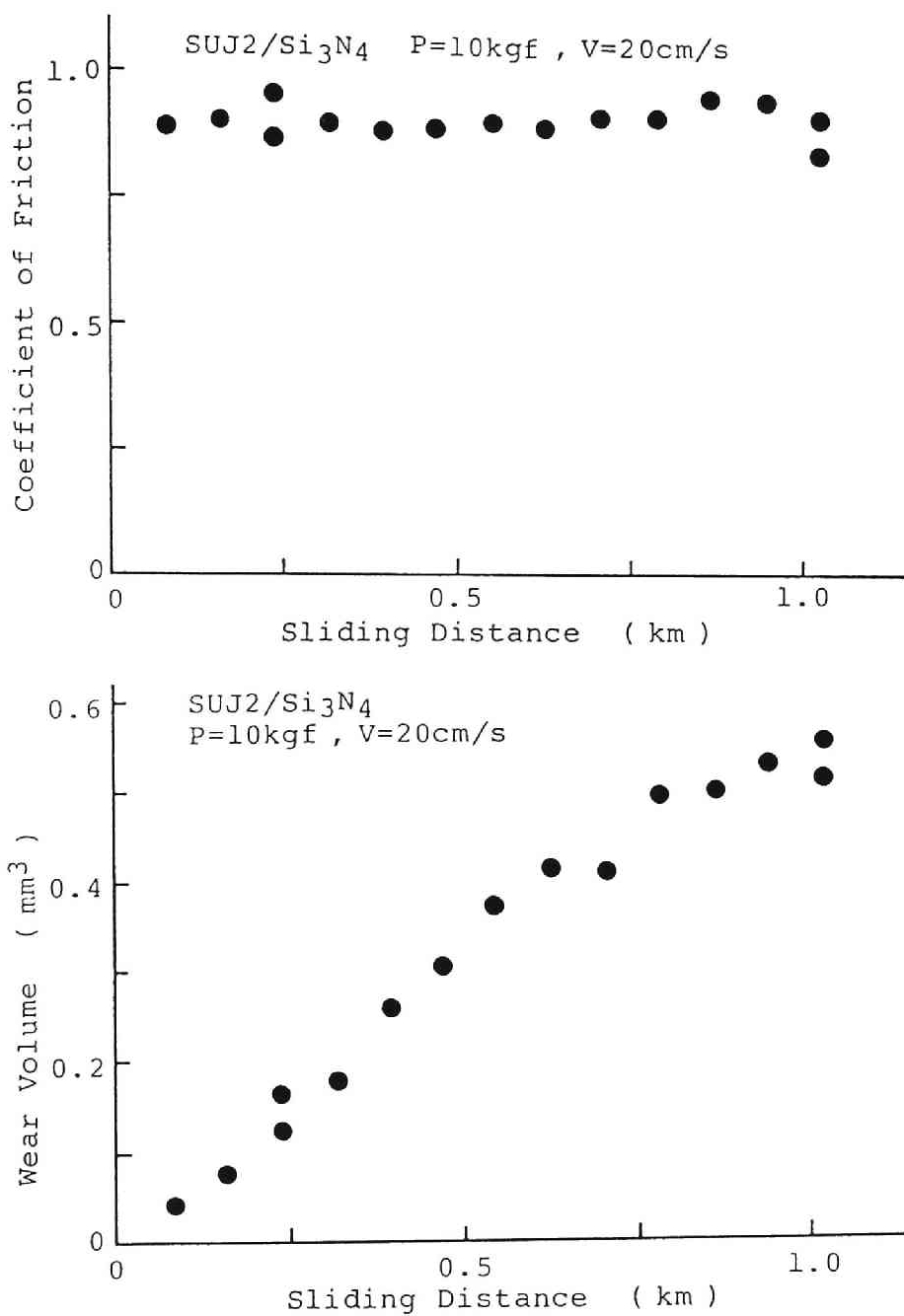


図6.34 摩擦係数、鋼球の摩耗体積の摺動距離による変化

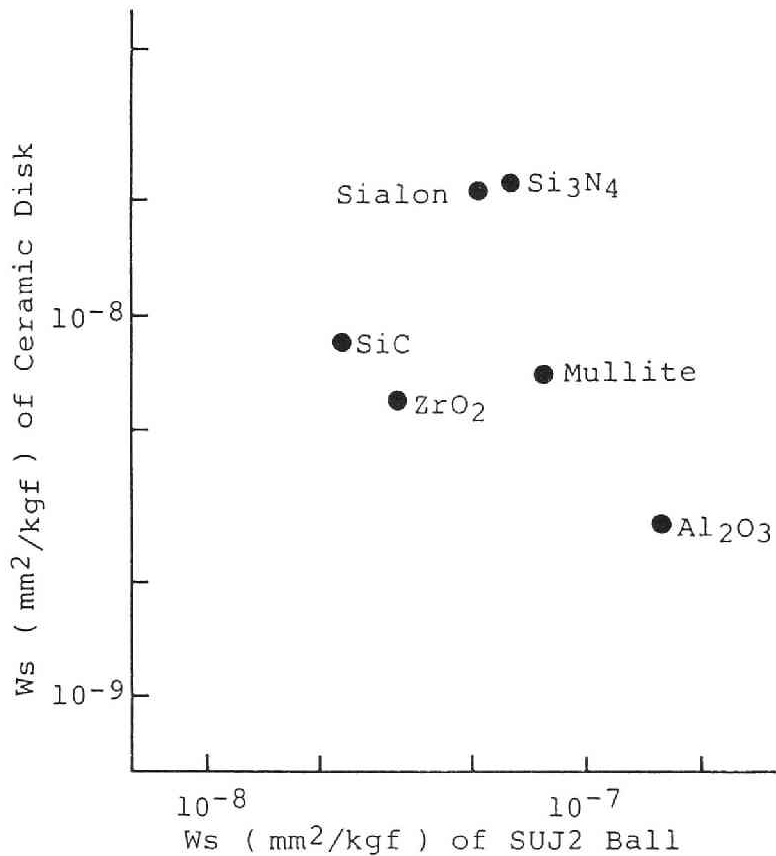


図6.35 各セラミックスおよび相手鋼球の比摩耗量の関係

に少ないが、鋼球に対してはかなり高くなっている。第1節で黒鉛生成による潤滑の可能性を指摘したが、鋼球相手では遊離黒鉛が鉄摩耗粉と反応して潤滑性を失なうことが考えられる。逆に Al_2O_3 ではセラミックスよりも鋼球に対する摩耗が少なくなっている。セラミックス同士に比べて、金属との接触では塑性変形により接触応力が緩和され、 Al_2O_3 の主な摩耗機構である 粒界破壊が抑制されるのが摩耗低下の原因と推定される。 ZrO_2 に関しては相手材の熱伝導が大きく影響することを第1節で述べた。ここでの ZrO_2 の鋼球に対する比摩耗量は SiC と Si_3N_4 に対するものの中間にあって、やはり、 SiC 、鋼球、 Si_3N_4 という熱伝導率の順位に一致していることが分かる。

3.2 摩耗の摺動速度依存性

各セラミックスディスクに対する鋼球の比摩耗量の摺動速度による変化を図6.36に示した。SiCの比摩耗量は摺動速度とともに一旦減少し、ついでピークを示した。Si₃N₄、Sialon、Al₂O₃では、比摩耗量は摺動速度とともに急速に増加していく。Mulliteでは1.3m/sあたりにピークがあり、2.0m/sから再び増加するというやや複雑な挙動を示した。ZrO₂では、1.5~2.0m/secに比摩耗量のピークが出現した。

この摺動速度範囲での鋼球の比摩耗量は、SiCが $Ws=10^{-7}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 以下で最も低く、次いでSi₃N₄、Sialon、Mulliteが $Ws=10^{-7}\text{mm}^2/\text{kgf}$ のオーダーであった。ZrO₂は $Ws=10^{-6}\text{mm}^2/\text{kgf}$ に近くなり、Al₂O₃は $Ws=10^{-6}\text{mm}^2/\text{kgf}$ 以上の急速な摩耗を示している。摺動速度の増加とともに、摺動面も高温になり、熱伝導の悪いZrO₂などの摩耗が増加したものと思われる。その点で、熱伝導率が最良のSiCが優れた摺動特性を示している理由が理解される。

鋼球の摩耗痕を観察すると、低速では金属光沢であるが、速度の上昇とともに黒みをおびていて摩擦発熱により酸化されることを示している。更に高速になると表面がざらついて一部溶融を伴う激しい摩耗となる。この様な傾向は特に熱伝導の悪いZrO₂やAl₂O₃で顕著であり、摩耗の摺動速度による急速な増大に対応している。しかし、SiCだけは本実験の速度範囲ですべて金属光沢を示していて酸化、溶融の様子は認められなかった。この観察からも、熱伝導率が最良のSiCが優れた摺動特性を示す理由が理解される。

試験後のセラミックスディスクの摺動円断面形状の一部を図6.37に示した。鋼球の摩耗が大きいAl₂O₃やZrO₂ディスクが他に比べて非常に激しく摩耗し、また摺動面が荒れている様子が分かる。低速ではほとんど摩耗しないAl₂O₃ディスクも高速などの厳しい条件ではやはり粒界破壊が起こり、摩耗が増加するようである。

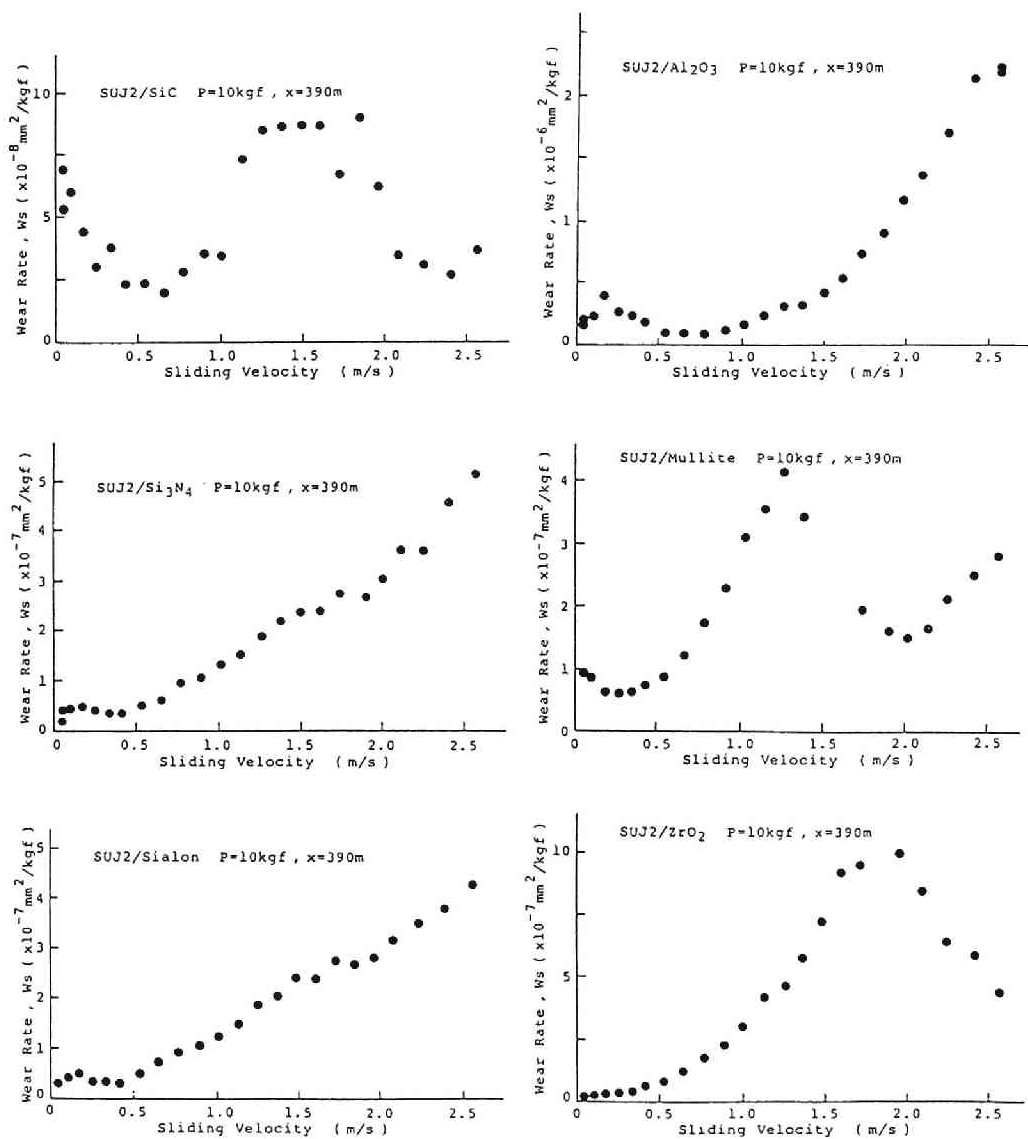


図 6 . 36 各セラミックスの摩耗の摺動速度依存性

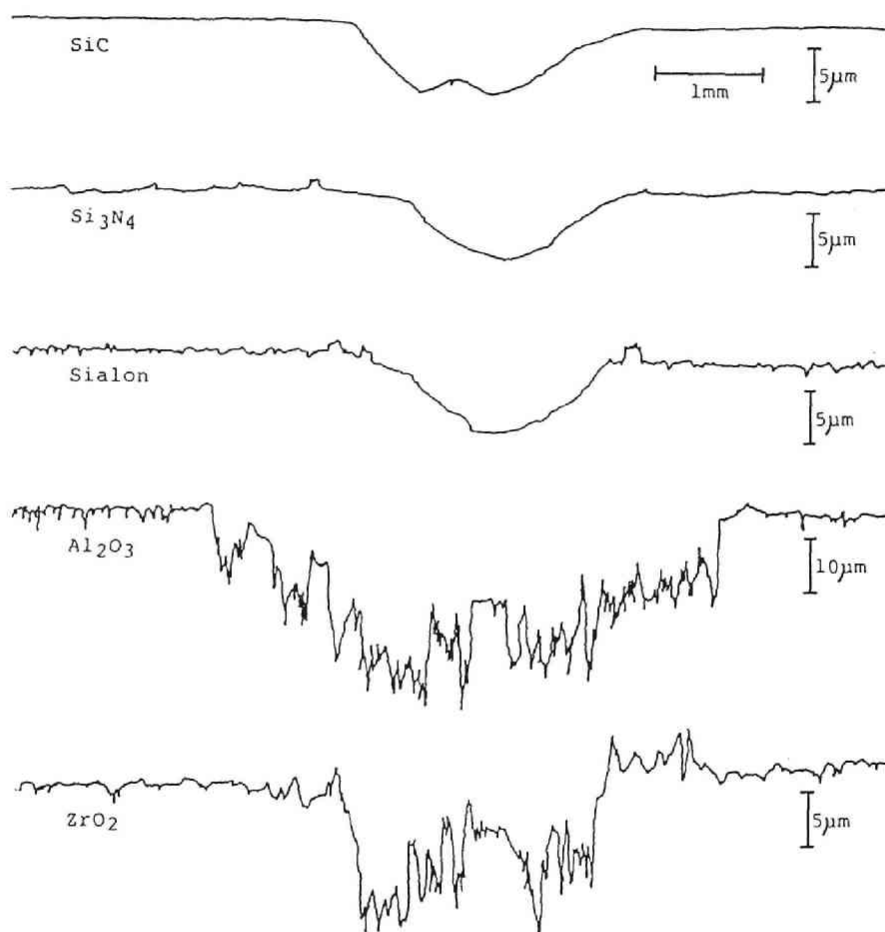


図 6. 37 セラミックスディスク摺動円の断面形状

4. 結 論

ボールオンディスク法により、S U J 2 鋼球と各種セラミックスディスク間の摺動試験を実施し、以下の結果を得た。

(1) 鋼球上の摩耗痕の直径から摩耗量を求めることができる。

(2) Al_2O_3 は鋼球を最も摩耗させるが、ディスク自体の摩耗は最小である。

(3) Si_3N_4 、Sialonはディスク自体が最大の摩耗を示し、鋼球の摩耗も比較的大きい。

(4) SiCは鋼球を最も摩耗させず、それに次ぐのが ZrO_2 であり、両者はディスク自体の摩耗も少ない。

(5) Mulliteの摩耗特性は Si_3N_4 と Al_2O_3 の中間的な位置にあり、SiCや ZrO_2 よりもやや劣っている。

(6) SiCは 高速度まで優れた耐摩耗性を有し、 Si_3N_4 、Sialon、およびMulliteがそれに続き、 Al_2O_3 や ZrO_2 は 高速になると非常に激しい摩耗を示すようになる。

[第6章 参考文献]

- 1) 上垣外修己, 日本機械学会誌, 85, 1398 (1982)
- 2) 五十嵐昇, 工業材料, 33, 117 (1985)
- 3) D.H.Buckley and K.Miyoshi, Wear, 100, 333 (1984)
- 4) K.Miyoshi, D.H.Buckley and M.Srinivasan, Am.Ceram.Soc.Bull., 62, 494 (1983)
- 5) 佐藤準一, 山本治利, 望月善一, 川口直孝, 潤滑, 29, 775 (1984)
- 6) T.Dickerson, Int.J.High Tech.Ceram., 4, 333 (1988)
- 7) C.S.Yust and F.J.Carignan, "Proc.of International Symposium on Ceramic Components for Engine, Japan", (1983) P.632
- 8) 高井重治, 岩永寛, 住友金属, 36, 191 (1984)
- 9) 米屋勝利, 工業材料, 31, 45 (1983)
- 10) 松野外男, 若井史博, 阪口修司, "ファインセラミックス評価技術集成", リアライズ社 (1984) P.182
- 11) K.Niihara, R.Morena and D.P.H.Hasselmann, J.Mater.Sci.Letters, 1, 13 (1982)
- 12) 岩佐美喜男, 溶射技術, 6, 1 (1985)
- 13) 曾田範宗, 潤滑, 20, 360 (1974)
- 14) B.Lawn and R.Wilshaw, J.Mater.Sci., 10, 1049 (1975)
- 15) 紺野大介, 湧川朝宏, 潤滑, 33, 156 (1988)
- 16) 高津学, 神谷秀博, 大島隆, 高橋順一, 日本セラミックス協会学術論文誌, 96, 259 (1988)
- 17) 石沢健喜, 鮎沢信夫, 白仁田昭, 高井政道, 内田範政, 三友護, 窯業協会誌, 94, 183 (1986)
- 18) 神崎修三, 栗原孝, 岩井昇一, 大橋優喜, 田端英世, 窯業協会誌, 95, 1213 (1987)
- 19) E.Rabinowicz, "Friction and wear of Materials", John Wiley & Sons (1965) P.167

- 20) 和田重孝, 渡辺直義, 窯業協会誌, 94, 1157 (1986)
- 21) C.T.Morrison, J.L.Routbort and R.O.Scattergood, Wear, 105, 19 (1985)
- 22) J.E.Ritter, L.Rosenfeld and K.Jakus, Wear, 111, 335 (1986)
- 23) S.Srinivasan and R.O.Scattergood, Wear, 128, 139 (1988)
- 24) R.L.Landingham and R.W.Taylor, Energy Ceram., 494 (1980)
- 25) 和田重孝, 渡辺直義, 窯業協会誌, 95, 573 (1987)
- 26) 吉村茂, 機械設計, 32(13), 54 (1988)
- 27) 藤原孝誌, 竹林博明, 潤滑, 32, 367 (1987)
- 28) H.Czichos, S.Becker and J.Lexow, Wear, 114, 109 (1987)
- 29) 岩佐美喜男, 木下実, 日本セラミックス協会学術論文誌, 97, 195 (1989)
- 30) 堀捷樹, 潤滑, 32, 339 (1987)
- 31) 岩佐美喜男, 木下実, 窯業協会誌, 95, 899 (1987)

総 括

機械構造用材料としてのセラミックス、特に優れた特性を持つ非酸化物セラミックスに注目して、その摩擦・摩耗特性を各種の方法で測定し、セラミックスの組織、硬さ、靱性などとの関係を検討した。

第1章においては、摩擦・摩耗に関する一般的な説明、および本研究で使用した各摩耗試験法や試験条件の説明を行なった。まず、摩擦係数や比摩耗量の定義から始めて、凝着、アブレーション、脆性破壊などの摩耗機構、および摩耗に影響を与える因子や摩耗量の測定方法を述べた。摩耗現象は、固体同士の接触による摺動摩耗と、粉体衝突などの摺動以外の原因による摩耗に大きく分類される。数多く提案されている摺動摩耗試験法のなかから、本研究ではピンオンディスク法、ボールオンディスク法、サバン式試験法およびアムスラー式試験法をセラミックスに適した試験法として選び、実施した。摺動以外の摩耗については、ダイヤモンド砥石研削によるアブレーション摩耗および固体微粒子衝突によるエロージョン摩耗を測定した。以上の摩耗試験法の測定原理、実際の試験機の仕様や測定条件などを本章で説明した。

第2章においては、本題である非酸化物セラミックスと対比する意味で、酸化物セラミックスの摩耗特性を検討した。従来から広く使用されているアルミナについて、ホットプレス法によりいくつかの異なる焼結温度で焼結体を作製し、ピンオンディスク法による摺動摩耗、ダイヤモンド砥粒によるアブレーション摩耗を測定、比較した。焼結体が緻密なほど、そして完全に緻密化すれば粒子径が細かいほど、摩耗が少なくなるとの結論が得られた。マルテンサイト型相転移強化で注目されているジルコニアについても同様な実験を行なった。ピンオンディスク法、アブレーション試験に加えて、ボールオンディスク法による鋼球との摩耗をも測定したが、ホットプレス温度に対する摩耗挙動はほぼ同一であって、アルミナと同様な結論が得られた。

第3章においては、代表的な非酸化物セラミックスのひとつである窒化ケイ素に関する測定を行なった。焼結助剤の異なる窒化ケイ素についてアムスラー式、サバン式およびピンオンディスク法の摺動摩耗試験を行ない、その結果には相互に一定の関係が認められることを確認した。摺動摩耗はある一定の荷重

や摺動速度を超えると急速に増加することも明らかとなった。窒化ケイ素のホットプレス焼結においては、焼結時間とともに α 相が β 相に転移し、安定した組織となり、耐摩耗性が改善された。MgO助剤量についても、多量に添加するほど、耐摩耗性は向上するようであるが、耐熱性など他の特性劣化には注意する必要があるようである。

第4章においては、炭化ケイ素やアルミナなどに比べてかなり高い比摩耗量を示す窒化ケイ素の摩耗特性を改善する目的で、各種の粒子分散複合化を試みた。固体潤滑特性を有する六方晶窒化ホウ素の添加により、窒化ケイ素の摺動摩耗は1桁程度低下する。しかし、硬度などもかなり低下するので耐アブレーション性などの特性劣化が問題となろう。耐摩耗性に優れた窒化アルミニウムの添加によっても、窒化ケイ素の摩耗は大幅に低下するが、やはり硬度などの特性劣化の防止が課題である。その点で高硬度な炭化ケイ素を添加した複合体は非常に有望であると思われる。窒化ケイ素-炭化ケイ素複合焼結体のアブレーション摩耗特性は窒化ケイ素単味と同程度であって、ピンオンディスク法による摺動摩耗特性はかなり改善されることが明らかとなった。

第5章においては、窒化ケイ素以外の構造用非酸化物セラミックスの摩耗特性を検討した。窒化ケイ素に多量の酸化物を固溶させたサイアロンの摩耗特性は窒化ケイ素とそれほど変わらないようであり、また、鋳鉄やりん青銅などの金属との摺動ではほとんど摩耗しない。窒化アルミニウムについてはホットプレス温度の効果を調べたが、ち密化が完全であれば、低い温度でホットプレスされた粒子径の小さい焼結体のほうが摩耗は少ないようである。炭化ケイ素については、焼結助剤無添加および Al_2O_3 2 wt%を添加した焼結体をホットプレス法により作製した。助剤無添加ではほとんどち密化せず、従って硬度が非常に低く、急速な摩耗を示した。助剤添加ではホットプレス温度2000℃付近で完全にち密化し、摺動摩耗、アブレーション摩耗とも非常に低下した。それ以上の温度では粒子成長に伴って若干硬度が減少、摩耗が増加する傾向であった。

第6章においては、酸化物を含めた構造用セラミックス全般にわたる摩耗特性と、硬さ、靱性などの特性との関係、および試験方法の違いによる摩耗機構の変化などについて検討、解析を加えた。ピンオンディスク法による摺動摩耗

については、相手ディスクを固定すれば、硬度とは負の相関、破壊靱性とは正の相関があるようであるが、セラミックスの各材質の組合せ全体を説明できるような関係は認められなかった。いずれの相手ディスクに対しても炭化ケイ素の摩耗が最も少なく、次いでアルミナであった。窒化ケイ素の摩耗は比較的高く、またジルコニアの摩耗は摺動相手材によって大きく変動した。ダイヤモンド砥粒によるアブレーション摩耗については、アルミナの摩耗が最も激しく、以下炭化ケイ素、ジルコニア、ムライトの順であり、窒化ケイ素、サイアロンが耐アブレーション性に最も優れていた。一部の例外を除けば、アブレーション摩耗は硬度の 1.64 乗に反比例して増加し、破壊靱性への依存性は少ないようであった。エロージョン摩耗は、マイクロサンドブラスターによって炭化ケイ素砥粒を衝突させ、試料面に発生する摩耗痕を正規分布曲線で近似することにより測定できることを確認した。ムライトが最大のエロージョン摩耗を示し、次がアルミナであり、以下ジルコニア、サイアロン、窒化ケイ素が続き、炭化ケイ素が最も耐エロージョン性に優れていた。エロージョン摩耗は硬度の 2.8 乗、破壊靱性の 1.0 乗に反比例して増加し、砥粒の押込みに関係する硬度、およびクラックの発生、進展に関係する破壊靱性という二つの特性値によってかなりの部分まで説明できるようである。最後に実用上重要であると思われる金属材料との摺動摩耗として、ボールオンディスク法によりS U J 2 鋼球とセラミックスディスク間の摺動試験を行なった。アルミナは相手鋼球を大きく摩耗させ、窒化ケイ素、サイアロンはディスク自体の摩耗が大きいのに比較して、炭化ケイ素、ジルコニアは相手鋼球およびディスク自体の摩耗とも少ない。特に炭化ケイ素は高速度になっても摩耗が増加せず、優れた耐摩耗性を示すことも明らかとなった。

謝

辞

本論文作成にあたり、終始御懇篤な御指導と御鞭撻を賜りました京都大学教授曾我直弘博士に心から御礼申し上げます。さらに、御指導と御助言を賜りました京都大学教授作花済夫博士、京都大学教授井上達雄博士に厚く感謝致します。

本研究の当初から、御指導と御配慮をいただきました大阪工業技術試験所前所長速水諒三博士ならびに同所ガラス・セラミック材料部部長木下實博士に心から御礼申し上げます。また、本研究の遂行に種々御援助をいただきました同所所長小見山亨博士、構造セラミックス研究室室長小瀬三郎氏、同前室長樋端保夫氏、ならびにガラス・セラミック材料部の方々に謝意を表します。実験に御協力いただいた日本ピローブロック製造株式会社吉村茂氏、株式会社栗本鐵工所渡辺隆司氏、大阪工業大学および大阪電気通信大学の学生諸氏に御礼申し上げます。

最後に、実験および原稿の作成に御協力いただいた三ッ山裕美氏に深く感謝致します。

